N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE EN PHYSIQUE DU SOLIDE

PAR

Gilbert TEISSERON

SUJET

Étude des transitions de phase dans le zirconate de plomb par corrélations angulaires $\gamma - \gamma$ perturbées.

Soutenue le 29 Juin 1973, devant la Commission d'Examen

JURY

MM. A. MOUSSA — *Président*

J. LAJZEROWICZ
D. DAUTREPPE
A. BAUDRY
— *Examinateurs*

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE EN PHYSIQUE DU SOLIDE

PAR

Gilbert TEISSERON

SUJET

Étude des transitions de phase dans le zirconate de plomb par corrélations angulaires $\gamma - \gamma$ perturbées.

Soutenue le 29 Juin 1973, devant la Commission d'Examen

JURY

MM. A. MOUSSA — *Président*

J. LAJZEROWICZ
D. DAUTREPPE
A. BAUDRY — *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544319_0030

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES.

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Parmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique

Mme DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM. DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DESRE Pierre	Métallurgie
DESSAUX georges	Physiologie animale
DODU Jacques	Mécanique appliquée
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
FELICI Noël	Electrostatique
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALLISSOT François	Mathématiques pures
GALVANI Octave	Mathématiques pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GERBER Robert	Mathématiques pures
GIRAUD Pierre	Géologie
KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM. KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie végétale
LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
LEDRU Jean	Clinique médicale B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOUP Jean	Géographie
Mle LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
MALINAS Yves	Clinique obstétricale
MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
MASSEPORT Jean	Géographie
MAZARE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
NEEL Louis	Physique du Solide
OZENDA Paul	Botanique
PAUTHENET René	Electrotechnique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
PERRET René	Servomécanismes
PILLET Emile	Physique industrielle
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
REULOS René	Physique industrielle
RINALDI Renaud	Physique

MM.	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique.

PROFESSEURS ASSOCIES.

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE.

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière.
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie

MM.	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale.

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES.

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures.

MM.	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHIM Jean-Claude	Chimie générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES.

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
CHEEKE John	Thermodynamique
GOLDSCHMIDT	Mathématiques pures
YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES.

Mme BERIEL Hélène	Physiologie
Mme RENAUDET Jacqueline	Microbiologie.

Fait le 2 avril 1973.

A mes parents.

A ma femme.

Je remercie Monsieur DAUTREPPE de m'avoir accepté au sein du Groupe d'Interactions Hyperfines du Département de Recherche Fondamentale et d'avoir bien voulu participer au jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur MOUSSA qui m'a permis d'effectuer ce travail au sein de son laboratoire de Chimie Nucléaire et m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur LAJZEROWICZ pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour sa présence au jury.

Il m'est difficile d'exprimer tout le soutien que m'ont apportés les échanges amicaux que j'ai fréquemment eus avec Monsieur BAUDRY, qui a dirigé ce travail.

Mes remerciements vont enfin à tous mes amis du Groupe d'Interactions Hyperfines et plus particulièrement à Messieurs VANONI et CHOULET qui ont su mettre leur compétence à mon service.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Méthode de spectroscopie nucléaire, la corrélation angulaire perturbée a permis de mesurer un grand nombre de moments magnétiques d'états nucléaires excités. (I.1 et 2).

Dans le cas où la perturbation est significative de l'entourage du noyau corrélable, celui-ci joue le rôle de sonde et les applications à l'étude de l'état condensé, solide ou liquide, se sont beaucoup développées depuis 1959 (I.3).

Si les informations extraites de la corrélation angulaire perturbée rejoignent celles données par l'effet Mössbauer, la résonance quadrupolaire nucléaire ou la résonance magnétique nucléaire, il faut dire que cette méthode partage avec l'effet Mössbauer le privilège d'une sensibilité très élevée. (10^{8} à 10^{12} noyaux étant nécessaire alors qu'il en faut de l'ordre de 10^{17} pour une expérience de résonance).

D'autre part la température n'influence pas directement la corrélation angulaire, ce qui est un avantage important par rapport à l'effet Mössbauer.

Enfin la corrélation angulaire est sensible aux phénomènes dynamiques dont les fréquences s'étendent sur une gamme de 10^{-6} à 10^{-12} s, qui est hors d'atteinte des expériences de résonance (10^{-3} à 10^{-6} s)

Remarquons que si la corrélation angulaire d'un noyau soumis à une interaction statique (d'origine quadrupolaire électrique ou d'origine magnétique) peut être calculée rigoureusement, il n'en n'est pas de même dans le cas d'une perturbation dynamique où l'hypothèse d'un modèle de départ est nécessaire.

Dans l'exposé qui suit, le Chapitre II est consacré à quelques rappels indispensables concernant la corrélation angulaire ; le Chapitre III est relatif aux conditions expérimentales.

L'étude du zirconate de plomb est exposée dans le Chapitre IV tandis que le Chapitre V est consacré aux alliages niobium-vanadium.

CHAPITRE II

LA CORRELATION ANGULAIRE

Notre but dans ce chapitre est de rappeler le principe de la corrélation angulaire en insistant sur les fondements physiques de cette méthode et les renseignements que l'on peut en tirer. Pour plus de détails, le lecteur est renvoyé à un certain nombre d'articles de base parus pendant ces dix dernières années (II,1 à II,5). Nous nous restreindrons ici au cas de la corrélation angulaire γ-γ directionnelle.

II.1 Principe de la corrélation angulaire non perturbée

Le principe de la corrélation angulaire découle des propriétés du rayonnement électromagnétique émis par un noyau lors de sa désexcitation, propriétés liées aux caractéristiques et aux populations des niveaux initial et final.

Considérons une transition d'un niveau nucléaire initial de moment angulaire caractérisé par les nombres quantiques I_i et m_i à un niveau caractérisé par I et m (fig. 1), transition caractérisée par l'émission d'un γ_1 de vecteur d'onde $\vec{k}_1$ et d'état de polarisation σ_1.

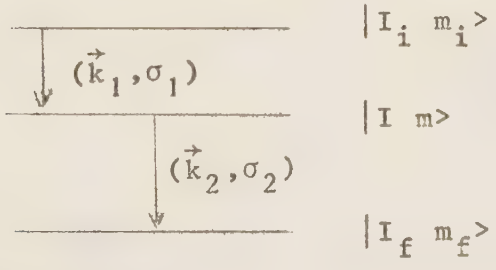


Figure. 1.

L'énergie du système total (noyaux + γ_1) peut être décrite par l'hamiltonien total H(t) et les populations afférentes aux divers états m_i et m par l'action de l'opérateur densité de polarisation du noyau $\rho(t)$.

On sait que l'hamiltonien total H(t) décrivant ici l'interaction du champ électromagnétique avec un système de charges non relativistes (en l'occurrence ici les nucléons) s'écrit :

$$H(t) = \sum_{n=1}^{A} \left\{ \frac{1}{2M_n} \left[\vec{P}_n - \frac{q_n}{c} \vec{A}(\vec{r}_n,t) \right]^2 + q_n \Phi(\vec{r}_n) - \vec{\mu}_n . \vec{\nabla} \Lambda \vec{A}(\vec{r}_n,t) \right\}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} V(\vec{r}_{nn'})$$

où A est le nombre de nucléons

q_n, $\vec{\mu}_n$ et $\vec{r}_n$ la charge, le moment magnétique et les coordonnées du n^{ème} nucléon.

$\vec{A}(\vec{r}_n,t)$ et $\Phi(\vec{r}_n)$ sont les potentiels vecteur et scalaire satisfaisant aux équations de Maxwell en jauge de Coulomb (dans laquelle le potentiel scalaire est indépendant du temps).

$V(\vec{r}_{nn'})$ est l'énergie d'interaction entre les nucléons.

Il vient

$$H(t) = H_0 + H_1(t)$$

où

$$H_0 = \sum_{n=1}^{A} \frac{1}{2M_n} \vec{P}_n^2 + q_n \Phi(\vec{r}_n) + \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} V(\vec{r}_{nn'})$$

et

$$H_1(t) = \sum_{n=1}^{A} \left[-\frac{q_n}{M_n c} \vec{P}_n . \vec{A}(\vec{r}_n,t) - \vec{\mu}_n . \vec{\nabla} \Lambda \vec{A}(\vec{r}_n,t) \right] \qquad (1)$$

le terme en $A^2(\vec{r}_n,t)$, correspondant à des processus à deux photons, ayant été négligé.

D'autre part, la solution générale satisfaisant aux équations de Maxwell donne :

$$\vec{A} = \sum_{k,\sigma} a_{k,\sigma} e^{i(\omega t - \vec{k}.\vec{r})} \vec{u}_{k,\sigma}. \qquad (2)$$

$H_1(t)$ peut donc se mettre sous la forme :

$$H_1(t) = H_1 \, e^{i\omega t}$$

et on peut alors montrer que les éléments de matrice $\rho_{mm'} = \langle Im|\rho(t)|Im'\rangle$ de l'opérateur densité s'écrivent

$$\rho_{mm'} = \sum_{m_i m'_i} \langle m|H_1|m_i\rangle \rho_{m_i m'_i} \langle m'|H_1|m'_i\rangle^* .$$

Pour la seconde transition induite par H_2, on aura de même :

$$\rho m_f m'_f = \sum_{mm'} \langle m_f|H_2|m\rangle \rho_{mm'} \langle m'_f|H_2|m'\rangle^* . \qquad (3)$$

La fonction de corrélation $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$, représentant la densité de probabilité pour que le premier photon ayant été émis dans la direction $\vec{k}_1$, le second le soit dans la direction $\vec{k}_2$ est :

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m_f} \sum_{m_i m'_i} \langle m_f|H_2|m\rangle \langle m|H_1|m_i\rangle \rho_{m_i m'_i} \langle m_f|H_2|m'\rangle^* \langle m'|H_1|m'_i\rangle^* .$$

Afin de calculer les éléments de matrice des opérateurs H_1 et H_2 dans la base propre du noyau, on est amené à calculer l'expression $e^{i\vec{k}.\vec{r}} \vec{u}_{k,\sigma}$ intervenant dans H_1 et H_2. Le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ du rayonnement étant une constante de mouvement, il est judicieux de développer cette expression dans la base des fonctions propres de J^2 et J_z à savoir les harmoniques phériques vectoriels $\vec{Y}_{JLM}$.

On obtient alors le développement multipolaire classique du potentiel vecteur qui, dans le cas où la direction du vecteur d'onde $\vec{k}$ est quelconque par rapport à l'axe O_z du repère choisi et où la polarisation du rayonnement est quelconque, s'exprime :

$$e^{i\vec{k},\vec{r}}\vec{u}_{k,\sigma} = \sqrt{2\pi} \sum_{L=1}^{\infty} \sum_{M=-L}^{+L} \sum_{g=0,1} \sum_{\substack{p=-1 \\ +1}} \sqrt{2L+1}\, i^{L+g}\, b_{\sigma}^{p}\, {}^{p}{}^{g}D_{Mp}^{L}(\vec{z}\to\vec{k})\vec{A}_{LM}^{g} \qquad (5)$$

où p indice les deux états de polarisation circulaire du photon avec :

$$\vec{u}_{k,\sigma} = \sum_{\substack{p=-1 \\ +1}} b_{\sigma}^{p}\vec{u}_{k,p}$$

$D_{Mp}^{L}(\vec{z}\to\vec{k})$ est l'opérateur de rotation amenant la direction O_z parallèle à $\vec{k}$.

$\vec{A}_{LM}^{g}$ est une fonction vectorielle s'exprimant en fonction des $\vec{Y}_{JLp}$ et des fonctions de Bessel sphérique $j_J(kr)$, J étant égal à L dans le cas où g = 0 (composante magnétique 2^L polaire) et égal à L - 1 et L + 1 dans le cas où g = 1 (composante électrique 2^L polaire).

On porte alors l'expression (5) dans (2) puis (1) et l'on obtient le développement multipolaire de H_1 et H_2 que l'on porte dans l'expression (4) de $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$. L'application du théorème de Wigner-Eckart et des propriétés des opérateurs de rotation permet d'écrire $W(\vec{k}_1,\vec{k}_2)$ comme le produit de termes ne dépendant que des radiations émises et des moments angulaires des états nucléaires. Dans le cas où on ne mesure pas la polarisation, on peut écrire :

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{k\,pair=0}^{k_{max}} A'_k(L_1L'_1I_iI)A'_k(L_2L'_2II_f)P_k(\cos\Theta)$$

soit $$W(k_1, k_2) = \sum_{k\,pair=0}^{k_{max}} A'_k(1)A'_k(2)P_k(\cos\Theta)$$

où les A'_k sont des termes contenant l'information sur

les moments angulaires des états nucléaires, sur les multipolarités et les probabilités des transitions électromagnétiques.

Cette expression peut se mettre sous une forme normalisée plus souvent utilisée :

$$W(\vec{k}_1,\vec{k}_2) = \sum_{k_{pair}=0}^{k_{max}} A_{kk} P_k (\cos\Theta) \qquad (6)$$

où $A_{00} = 1$ et $k_{max} = \text{Min}\ (2I,\ L_1+L'_1,\ L_2+L'_2)$

L'expression (6) est l'expression finale de la fonction de corrélation non perturbée.

II.2 Corrélation angulaire perturbée.

Dans le cas où une perturbation extérieure provoque une évolution des états intermédiaires obtenus lors de la première transition, $\Lambda(t)$ étant l'opérateur d'évolution de ces états, l'opérateur densité de polarisation décrivant le niveau intermédiaire s'écrit :
$\rho(t) = \Lambda(t)\ \rho\ \Lambda^+(t)$ et à la place de l'expression (3) on a :

$$\rho_{m_f m'_f} = \sum_{m_a m_b} \langle m_f|H_2|m_a\rangle\langle m_a|\rho(t)|m_b\rangle\langle m'_f|H_2|m_b\rangle^*$$

soit :

$$\rho_{m_f m'_f} = \sum_{mm'} \sum_{m_a m_b} \langle m_f|H_2|m_a\rangle\langle m_a|\Lambda(t)|m\rangle\rho_{mm'}$$

$$\langle m_b|\Lambda(t)|m'\rangle^*\langle m_f,|H_2|m_b\rangle^*$$

On obtient de même à la place de la relation (4)

$$W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t) = \sum_{m_f} \sum_{\substack{m_i m'_i \\ m\ m'}} \sum_{m_a m_b} \langle m_f|H_2|m_a\rangle\langle m_a|\Lambda(t)|m\rangle$$

$$\langle m|H_1|m_i\rangle\rho_{m_i m'_i}\langle m'|H_1|m'_i\rangle^*\langle m_b|\Lambda(t)|m'\rangle^*\langle m'_f|H_2|m_b\rangle^* \qquad (7)$$

En gardant les notations précédentes, on peut alors écrire :

$$W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t) = \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ N_1 N_2}} A'_{k_1}(1)A'_{k_2}(2)G^{N_1 N_2}_{k_1 k_2}(t)$$

$$Y^{N_1 *}_{k_1}(\theta_1,\phi_1)Y^{N_2}_{k_2}(\theta_2,\phi_2)\frac{1}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}} \qquad (8)$$

Dans le cas où l'opérateur évolution $\Lambda(t)$ correspond à une interaction statique d'hamiltonien K, sachant que l'évolution de $\rho(t)$ est décrite par :

$$i\hbar\frac{\partial\rho(t)}{\partial t} = \left[K,\rho(t)\right]$$

on a :

$$i\hbar\frac{\partial\Lambda(t)}{\partial t} = K\Lambda(t) \text{ soit } \Lambda(t) = e^{-iKt/\hbar}$$

Les éléments de matrice $\langle m_a|\Lambda(t)|m\rangle$ de l'expression (7) peuvent s'exprimer dans la base des états propres $|n\rangle$ de K.

$$\langle m_a|\Lambda(t)|m\rangle = \sum_{nn'} \langle m_a|n\rangle\langle n|e^{-iKt/\hbar}|n'\rangle\langle n'|m\rangle$$

$$= \sum_{n} \langle m_a|n\rangle\langle n|m\rangle e^{-iE_n t/\hbar}$$

où les termes $\langle n|m\rangle$ sont les éléments de matrice de l'opérateur qui diagonalise K.

Alors :

$$G^{N_1 N_2}_{k_1 k_2}(t) = \sum_{\substack{nn' \\ mm_a}} (-)^{2I+m+m_a}\begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N_1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b & -m_a & N_2 \end{pmatrix}$$

$$\langle n|m_a\rangle^*\langle n|m\rangle\langle n'|m'\rangle^*\langle n'|m_b\rangle e^{-i(E_n-E_{n'})t/\hbar}\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \qquad (9)$$

Insistons sur le fait que cette expression générale est la plupart du temps impraticable dans le cas d'une perturbation statique quelconque.

Ceci se voit bien dans le cas plus simple d'une interaction à symétrie axiale (ce que nous allons dire restant vrai dans le cas général). On peut alors choisir l'axe 0_z parallèle à l'axe de symétrie de l'interaction ; K est alors diagonal dans la base $|Im>$ ce qui permet d'écrire :

$$G^{NN}_{k_1 k_2}(t) = \sum_{mm'} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} e^{-i(E_m - E_{m'})t/\hbar}$$

Si l'exponentielle est indépendante de m et m', on peut la sortir de la somme, ce qui introduit la seconde condition $\delta_{k_1 k_2}$.

On retrouve alors le produit $A'_k(1)A'_k(2)$ de la corrélation non perturbée, produit que l'on peut déterminer expérimentalement, moyennant certaines précautions, par une simple expérience de corrélations angulaires (alors que la détermination des coefficients $A'_k(1)$ et $A'_k(2)$ séparément demande d'autres expériences plus délicates et moins précises).

Ce cas se rencontre pour

- une interaction magnétique extérieure
- une interaction quadrupolaire électrique sur un spin $I \leq 3/2$.

Indépendamment de ces difficultés, il faut déterminer les composantes du tenseur gradient de champ électrique dont nous parlons au § II.4. Dans le cas le plus général, cette détermination nécessite la mesure de cinq quantités indépendantes (tenseur symétrique de trace nulle). C'est pourquoi, peu de mesures d'interaction quadrupolaire par corrélation angulaire ont été réalisées sur des monocristaux et l'interprétation n'en a été faite qu'en supposant une symétrie axiale autour d'un axe perpendiculaire au plan des détecteurs. On préfère souvent un échantillon polycristallin ou une poudre.

A partir de l'hypothèse que le champ d'interaction dans chaque microcristal est le même et que les axes principaux de l'interaction sont orientés au hasard, on est amené à faire la moyenne de la fonction de corrélation perturbée sur toutes les orientations possible des axes principaux.

On obtient alors, à partir de l'expression (8)

$$\langle W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t)\rangle_{\alpha,\beta,\gamma} = \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ N_1 N_2}} A'_{k_1}(1)A'_{k_2}(2)\langle G^{N_1 N_2}_{k_1 k_2}(t)\rangle_{\alpha,\beta,\gamma}$$

$$Y^{N_1 *}_{k_1}(\Theta_1,\phi_1)\; Y^{N_2}_{k_2}(\Theta_2,\phi_2)\; \frac{1}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}}$$

La moyenne, sur les angles d'Euler α,β,γ repérant les axes principaux, introduisant la condition

$$\delta_{k_1 k_2}\; \delta_{N_1 N_2}.$$

On retrouve alors :

$$\langle W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t)\rangle_{\alpha,\beta,\gamma} = \sum_{k_{pair}=0}^{k_{max}} A'_k(1)A'_k(2)G_{kk}(t)P_k(\cos\Theta)$$

avec

$$G_{kk}(t) = \sum_{n,n'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ n' & -n & p \end{pmatrix}^2 e^{-i(E_n - E_{n'})t/\hbar} \qquad (11)$$

qui peut s'écrire sous la forme :

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} + \sum_{n \neq n'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ n' & -n & p \end{pmatrix}^2 \cos\,(E_n - E_{n'})t/\hbar \qquad (12)$$

Une superposition de perturbations statiques orientées au hasard a donc pour effet d'atténuer la fonction de corrélation angulaire par un facteur oscillant dans le temps.
$G_{kk}(t)$ est le "facteur d'atténuation".

II.3 Corrélation différentielle (C.A.P.D.) et intégrale (C.A.P.I.)

Rappelons que $W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t)$ représente la densité de probabilité pour que le noyau, ayant émis au temps t = 0 un photon dans la direction $\vec{k}_1$, en émette un second au temps t dans la direction $\vec{k}_2$. Pour passer de cette fonction théorique à la fonction "mesurée" $W(\Theta,t)$, Θ représentant l'angle entre la direction $\vec{k}_2$ et la direction $\vec{k}_1$, prise comme référence, il faut faire intervenir :

- d'une part la résolution temporelle du système de détection,

- d'autre part la résolution géométrique des détecteurs dont nous parlerons plutôt dans le chapitre III réservéaux conditions expérimentales.

Il faut enfin faire intervenir la durée de vie τ_N de l'état nucléaire intermadiaire.

La résolution finie du système de détection revient à dire que celui-ci fonctionne comme une fenêtre dont la transmission serait décrite par une fonction f(t).

La fonction de corrélation réellement mesurée devient :

$$W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,T) = \frac{\int_0^\infty W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t)\, e^{-t/\tau_N} f(T-t)\,dt}{\int_0^\infty e^{-t/\tau_N} f(T-t)\,dt}$$

Deux cas sont à considérer :

- la largeur de la fenêtre f(t) est $\ll\tau_N$

On mesure une fonctinn de corrélation "différentielle" qui dépendra de la forme de la fenêtre (qui doit avoir une largeur plus petite ou du même ordre de grandeur que les périodes des oscillations d'interaction).

- la fenêtre est constante et de largeur $\gg\tau_N$.

On mesure une fonction de corrélation "intégrale" $W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\infty)$ dont l'expression est donnée par :

$$W(\vec{k}_1,\vec{k}_2) = \frac{1}{\tau_N} \int_0^\infty e^{-t/\tau_N} W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t)\,dt$$

Il est maintenant nécessaire de connaître la forme de la fonction de corrélation en fonction de l'interaction statique étudiée.

Nous nous limiterons ici au cas de l'interaction quadrupolaire électrique.

II.4 L'interaction quadrupolaire électrique.

Rappelons que l'hamiltonien d'interaction électrostatique entre un noyau de densité ρ_N en un point repéré par le vecteur $\vec{r}_N$ et un système de charge de densité ρ_E en un point repéré par le vecteur $\vec{r}_E$ est :

$$K_E = \int \frac{\rho_N \rho_e}{|\vec{r}_N - \vec{r}_E|} dv_N \, dv_E$$

Le développement de $|\vec{r}_N - \vec{r}_E|$ en polynôme de Legendre puis le théorème d'addition des fonctions sphériques permet d'écrire :

$$K_E = \sum_{l} \sum_{n=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} Q_{l,n} V_{l,-n}$$

où

$$Q_{l,n} = \int dv_N \rho_N r_N^l \, Y_{l,n}(\theta_N, \phi_N)$$

représente les composantes du tenseur moment multipolaire nucléaire d'ordre l

et $$V_{l,n} = (-)^n \int dv_E \frac{\rho_E}{r_E^{l+1}} Y_{l,n}(\theta_E, \phi_E)$$

représente les composantes du tenseur multipolaire d'ordre l du système de charges. Les termes monopolaires (l = 0) sont des scalaires indépendants des états magnétiques du noyau. Ils ne pourront en aucun cas perturber la corrélation angulaire. Les termes de rang impair ne pouvant exister à cause de l'invariance par parité du noyau, le premier terme opérant en corrélation angulaire est celui de rang 2 ou terme quadrupolaire.

$$K_{E2} = \sum_{n=-2}^{+2} \frac{4\pi}{5} Q_{2,n} V_{2,-n}$$

En fait les composantes de ces deux tenseurs dans la base des harmoniques sphériques peuvent s'exprimer en fonction des composantes de ces deux mêmes tenseurs dans la base des axes principaux cartésiens, composantes notées V_{xx}, V_{yy} et V_{zz}. En choisissant les axes de telle façon que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ et en définissant le paramètre d'asymétrie $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ (qui, étant donné ce choix des axes, est compris entre 0 et 1), les composantes $V_{2,-n}$ sont entièrement déterminées par V_{zz} et η (II.6).

Remarquons que les états propres $|I,m\rangle$ du noyau sont mélangés par la perturbation quadrupolaire électrique (sauf dans le cas d'une symétrie axiale $\eta = 0$).

Un calcul de perturbation au premier ordre amène à prendre en considération les éléments $\langle I,m|Q_{2,n}|I,m'\rangle$.

Le tenseur $Q_{2,n}$ irréductible peut, à l'aide du théorème de Wigner Eckart, s'écrire en fonction des opérateurs de spin nucléaire, et l'on a finalement :

$$K_{E2} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3 I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right]$$

où Q est le moment quadrupolaire nucléaire.

Dans le cas I = 5/2 qui nous intéresse, l'équation séculaire correspondante est la suivante :

$$E^3 - 28 E (\eta^2+3) + 160 (\eta^2-1) = 0$$

où E est exprimé en unité $\frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} = - \hbar\omega_Q$

ce qui permet d'écrire les valeurs propres :

$$E_m = \langle I_m | K_{E2} | I_m \rangle = 3m^2 - I(I+1).$$

On obtient trois valeurs propres doublement dégénérées dont l'évolution en fonction de η, à partir des références II.7 et II.8 est donnée sur la figure 2.

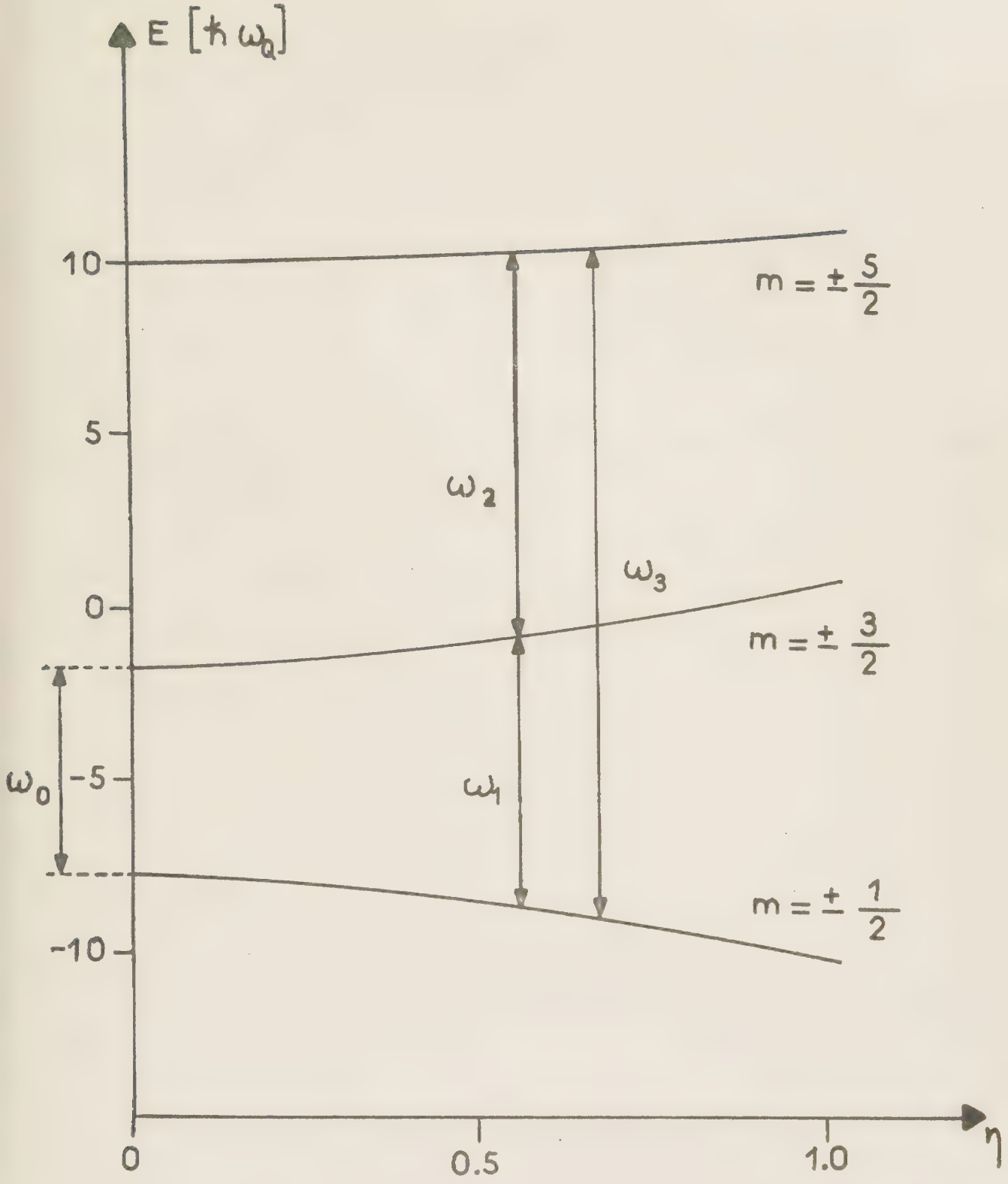


Fig. 2

Variation des valeurs propres de l'hamiltonien quadrupolaire en fonction de η.

Pour $\eta = 0$ la fréquence fondamentale ω_0 correspond aux deux niveaux les plus rapprochés et est égale à $\omega_0 = 6\omega_Q$.

Cependant, dans l'ensemble du travail qui suit, nous avons déterminé la fréquence ω_0 définie ci-dessus pour $\eta \neq 0$ bien qu'il ne s'agisse plus de la fréquence fondamentale.

Nous avons vu (11), que dans le cas d'une poudre et d'une interaction à symétrie quelconque :

$$G_{kk}(t) = \sum_{n,n'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ n' & -n & p \end{pmatrix}^2 e^{-i(E_n - E_{n'})t/\hbar}$$

ce qui donne dans le cas d'une interaction quadrupolaire électrique axiale :

$$G_{kk}(t) = \sum_{m,m'} \begin{pmatrix} 5/2 & 5/2 & k \\ m' & -m & N \end{pmatrix}^2 e^{-3i(m^2-m'^2)\omega_o t}$$

que l'on peut écrire sous la forme (valable même pour $\eta \neq 0$) :

$$G_{kk}(t) = s_{k0} + \sum_{l=1}^{3} s_{kl} \cos(\omega_l t) \qquad (13)$$

avec, dans le cas $\eta = 0$.

$$\omega_l = \frac{|m^2 - m'^2|}{2} \omega_0$$

Les valeurs des coefficients s_{kl} ont été tabulées (II.7) pour des valeurs de η variant de 0 à 1.

L'évolution de $G_{22}(t)$ pour différentes valeurs de η dans le cas I = 5/2 (d'après II.5) apparaît sur les courbes de la figure 3.

II. 5 Notion de "coeur dur" et de valeur limite.

Dans le cas d'une poudre et d'une interaction à symétrie axiale, nous avons vu (12) que le facteur d'atténuation pouvait se mettre sous la forme :

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} + \sum_{n \neq n'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ n' & -n & p \end{pmatrix}^2 \cos\ (E_n - E_{n'})t/\hbar$$

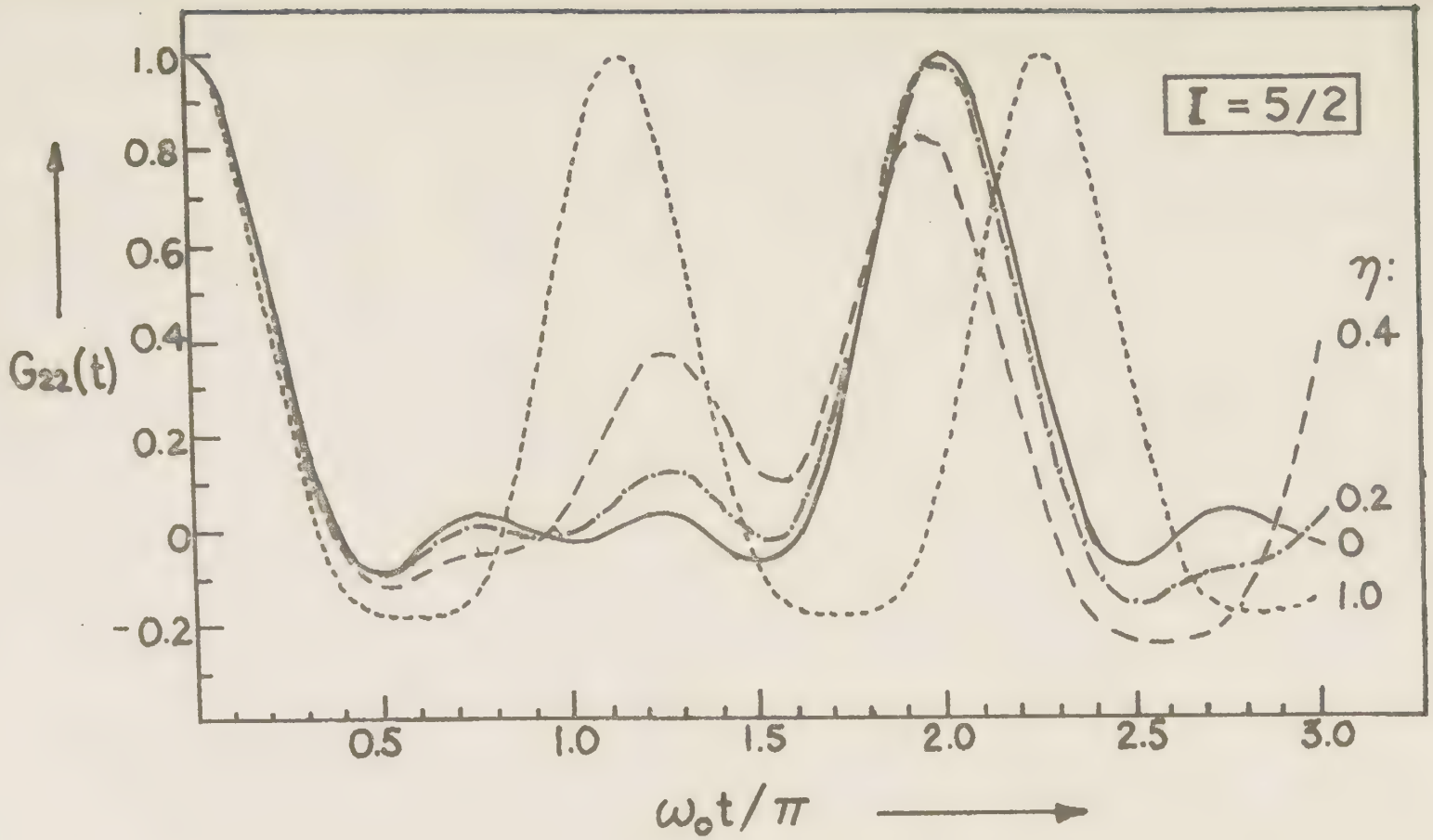


Fig. 3

Variation du coefficient d'atténuation différentiel $G_{22}(t)$

pour différentes valeurs de η

Le calcul de la fonction de corrélation intégrale amène à la détermination de :

$$G_{kk}(\infty) = \frac{1}{\tau_N} \int_0^{\infty} e^{-t/\tau_N} G_{kk}(t)\,dt$$

ce qui donne :

$$G_{kk}(\infty) = \frac{1}{2k+1} + \sum_{n \neq n'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ n' & -n & p \end{pmatrix}^2 \frac{1}{1+\left[(E_n - E_{n'})\tau_N/\hbar\right]^2}$$

Il existe donc une valeur minimum de $G_{kk}(\infty)$, appelée "coeur dur" qui, dans ce cas vaut $\frac{1}{2k+1}$.

Ce "coeur dur" signifie que, quelle que soit la nature de l'interaction statique axiale, la corrélation angulaire ne pourra pas être détruite complètement.

Dans le cas d'une interaction quadrupolaire nous avons vu (13) que :

$$G_{kk}(t) = s_{k0} + \sum_{l=1}^{3} s_{kl} \cos(l\omega_0 t)$$

soit :

$$G_{kk}(\infty) = s_{k0} = \sum_{l=1}^{3} s_{kl} \frac{1}{1+(l\omega_0 \tau_N)^2}$$

La valeur limite $|G_{kk}(\infty)|_{lim} = s_{k0}$ dépend du spin nucléaire I et, dans le cas d'une symétrie axiale, est supérieure ou égale à $\frac{1}{2k+1}$.

Dans le cas où l'interaction n'a pas une symétrie axiale, la valeur limite s_{k0} peut être différente de $\frac{1}{2k+1}$ mais elle n'est jamais nulle. Dans le cas I = 5/2 s_{20} varie de $0,2 = \frac{1}{5}$ pour $\eta = 0$ à 0,26 pour $\eta = 1$ tandis que s_{40} varie de $0,11 = \frac{1}{9}$ pour $\eta = 0$ à 0,08 pour $\eta = 1$.

La connaissance de ces valeurs limites permet d'affirmer que, lorsque $G_{kk}(\infty)$ expérimental prend des valeurs qui leur sont inférieures, une partie de l'interaction est dynamique.

La figure 4 montre l'évolution de $G_{22}(\infty)$ en fonction de $G_{44}(\infty)$ pour divers types d'interactions.

On remarque en particulier que la zone d'interaction statique quadrupolaire électrique qui s'étend entre les courbes en trait plein $\eta=0$ et $\eta=1$ est très étroite. Dans le cas où des points expérimentaux, lorsque seuls des interactions quadrupolaires électriques sont en jeu, sortent notablement de cette zone, cela signifie qu'une partie de l'interaction doit être considérée comme dynamique.

II.6 Interactions dépendant du temps

En fait l'interaction entre le noyau sonde et son environnement peut fluctuer en direction et en intensité à cause des différents processus de relaxation possible. Ces processus de relaxation sont caractérisés par leur temps de corrélation τ_c que l'on peut grossièrement considérer comme le temps au cours duquel l'interaction locale vue par le noyau peut être considérée comme statique. Le problème de l'influence de ces processus de relaxation sur la fonction de corrélation a été abordé par différents auteurs à l'aide de techniques différentes suivant la valeur du rapport τ_c/τ_N.

- Si $\tau_c \ll \tau_N$ le problème peut être traité par la théorie des perturbations au premier ordre.
- Si τ_c est quelconque, d'autres méthodes doivent être envisagées.

ABRAGAM et POUND (II.9) traitent par la théorie des perturbations au premier ordre une interaction dynamique isotrope en choisissant l'axe O_z de quantification suivant la direction d'émission du premier

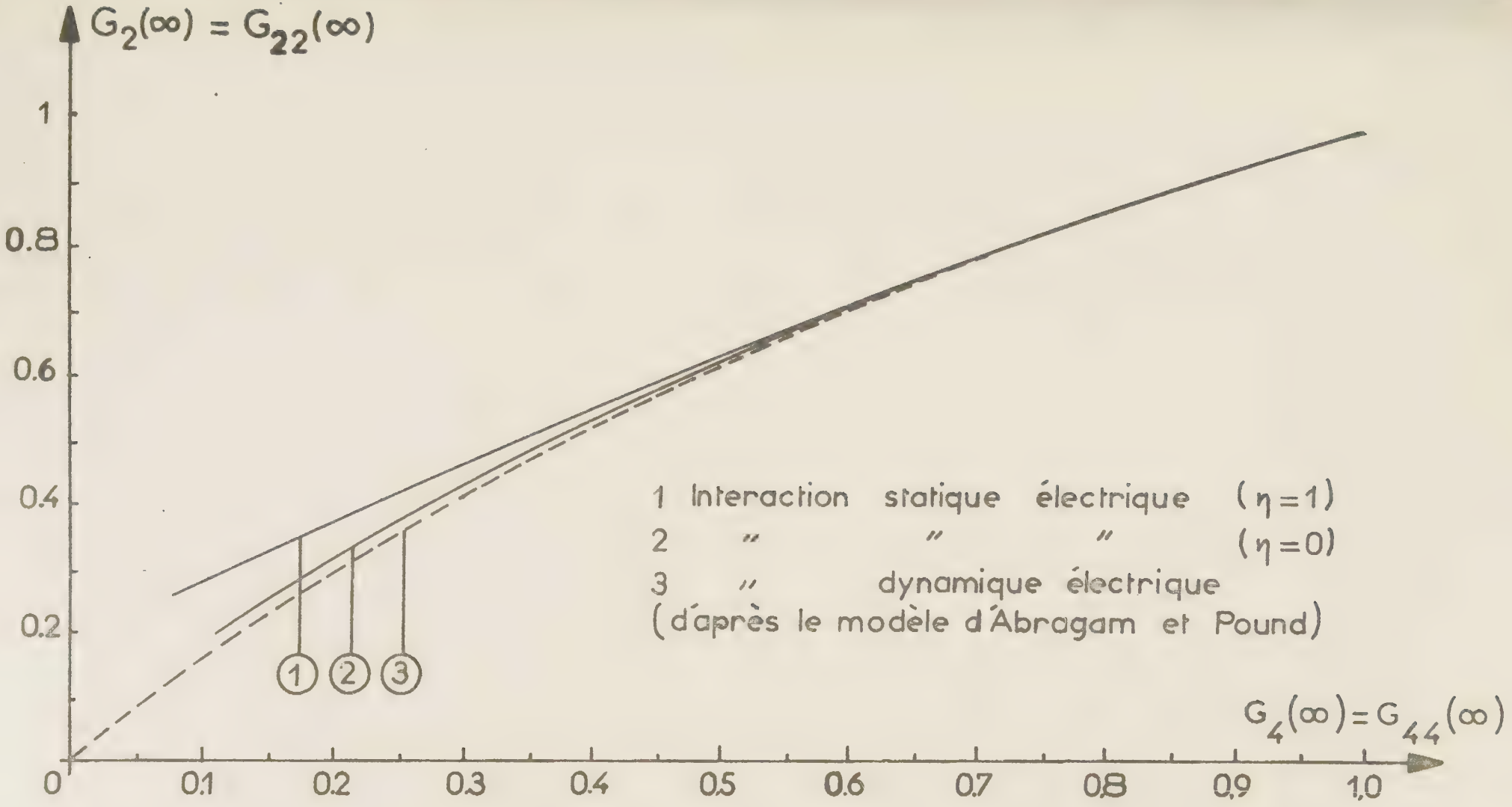


Fig. 4

$G_2(\infty)$ en fonction de $G_4(\infty)$ pour $I = 5/2$

photon, de sorte que leurs résultats ne sont pas applicables si l'interaction totale comprend une partie statique ne possèdant pas d'axe de symétrie dirigé suivant cet axe O_z (dans le cas où la partie statique possède un axe de symétrie suivant O_z, on sait qu'elle ne perturbe pas la corrélation).

Dans leurs calculs, ces auteurs sont amenés à considérer les éléments de matrices de l'hamiltonien d'interaction dynamique K(t) pris entre des états nucléaires différents, et à faire la moyenne de ces éléments de matrice sur l'ensemble des noyaux. Il leur faut alors prendre en considération la façon dont sont corrélées ces grandeurs lorsqu'on passe d'un noyau à un autre en introduisant un temps de corrélation τ_c, caractéristique de l'assemblée de noyaux considérée.

Ce traitement qui convient bien au cas des liquides conduit à un facteur d'atténuation de la forme :

$$G_{kk}(t) = e^{-\lambda_k t}$$

où la constante de relaxation λ_k est reliée au temps τ_c de corrélation par la relation :

$$\lambda_k = \frac{3}{80} \left(\frac{eQ}{h}\right)^2 V_{zz}^2 \tau_c \frac{k(k+1)\ 4I(I+1)-k(k+1)-1}{I^2(2I-1)^2}$$

DILLENBURG et MARRIS (II.10 et 11), à partir de l'hypothèse d'une interaction statistique moyennée dans l'espace, ont fabriqué une théorie qui a l'avantage d'être indépendante de l'origine physique de la perturbation, et aussi de son intensité.

Ces auteurs, choisissant eux aussi l'axe O_z suivant la direction d'émission du premier photon, obtiennent alors la forme suivante pour les facteurs d'atténuation :

$$G_{22}(t) = (1-\alpha)\ e^{-\lambda_2 t} + \alpha\ e^{-\lambda_4 t}$$

$$G_{44}(t) = \beta\ e^{-\lambda_2 t} + (1-\beta)\ e^{-\lambda_4 t}$$

Ces coefficients sont donc décrits par quatre paramètres α, β, λ_2 et λ_4. Dans le cas où l'hamiltonien d'interaction est petit devant l'hamiltonien non perturbé, les coefficients α et β sont nuls et l'on retrouve les résultats de la théorie d'Abragam et Pound.

Remarquons que jusqu'à présent, on ne connaît pas d'exemple décrit de façon irréfutable par ce modèle.

ANDRADE, ROGERS et VASQUEZ (II.12), assez récemment, ont calculé la fonction de corrélation angulaire pour un spin nucléaire demi-entier en présence d'un gradient de champ électrice statique et axial et d'une perturbation quadrupolaire électrique fonction du temps. En supposant que l'interaction dynamique est isotrope, en étendant les résultats au cas où la symétrie de gradient de champ statique est quelconque et en se plaçant dans le cas d'une poudre, on obtient :

$$G_{kk}(t) = s_{k0}\, e^{-\lambda_k^0 t} + \sum_{1 \text{ entier}>0} s_{k1}\, e^{-\lambda_k^1 t} \cos(\omega_1 t)$$

qui modifie l'expression (13) par l'introduction de termes d'amortissement exponentiels.

La pulsation ω_1 et les coefficients s_{k1} caractérisent la partie statique de l'interaction tandis que les coefficients λ_k^1 caractérisent sa partie dynamique.

C'est sur la base de ces modèles (malgré les restrictions évidentes de leur validité théorique) qu'ont été construits les programmes d'optimisation que nous avons utilisés pour interpréter les résultats expérimentaux.

CHAPITRE III

CONDITIONS EXPERIMENTALES

III.1 La sonde

Tout au long de ce travail, nous avons mesuré la corrélation angulaire de la cascade 133 - 482 keV du ^{181}Ta dont le schéma de niveau est donné pour l'essentiel sur la figure 5.

Bien que la seconde transition possède un mélange de multipolarité, les coefficients A_2 et A_4 de la corrélation non perturbée ont été mesurés avec suffisamment de précision. (III.1 à III.4).

$$A_{22} = A_2 = -0,285 \pm 0,005 \quad A_{44} = A_4 = -0,07 \pm 0,01$$

Le niveau intermédiaire possédant un spin 5/2, il est possible de déterminer tous les paramètres de l'intéraction quadrupolaire électrique.

La valeur du moment quadrupolaire nucléaire correspond à 2,53 barns (III.5 et 6) et la durée de vie du niveau intermédiaire (τ_N = 15,5 ns.) permet d'aborder la corrélation différentielle.

La cascade est alimentée à 93 % par une branche β^- du ^{181}Hf très facilement obtenu par réaction (n,γ) sur l'isotope ^{180}Hf dont la section efficace aux neutrons thermiques est de σ = 10 barns et qui forme 35 % de l'Hafnium naturel.

Remarquons enfin que la période du noyau père ^{181}Hf est de 42 jours, ce qui est très intéressant lorsqu'un même échantillon doit subir divers traitements après irradiation.

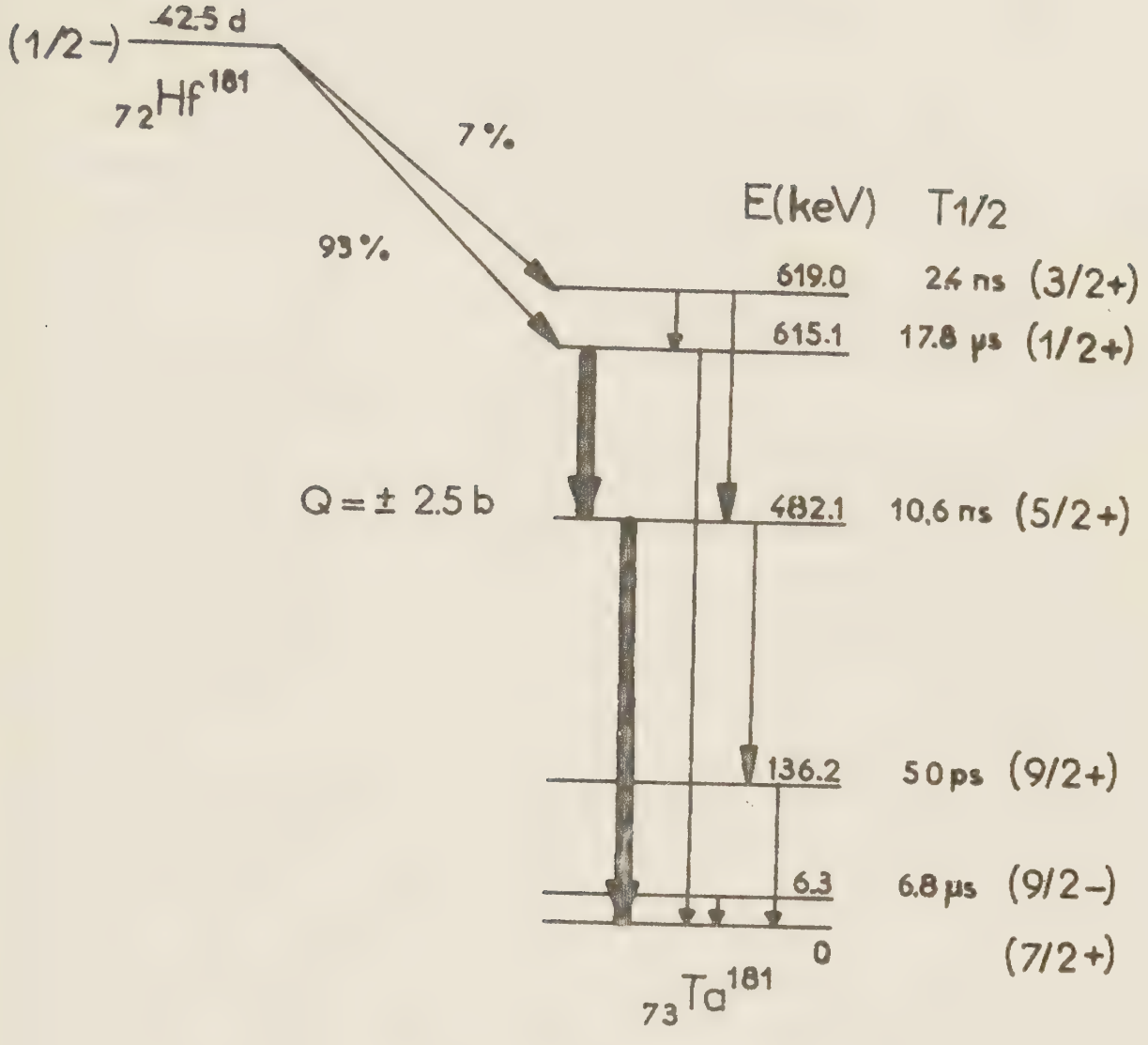


Fig. 5

Schéma de désintégration du ^{181}Hf

III.2 Le dispositif de détection

La table de corrélations angulaires est constituée d'un détecteur fixe et deux détecteurs mobiles, solidaires l'un de l'autre à 90°. Les détecteurs sont des cristaux NaI(Tl) de dimensions 1" x 1"1/2 pour le fixe et 1"1/2 x 2" pour les mobiles couplés à des photomultiplicateurs 56 DVP-03. Des collimateurs en plomb définissent les angles solides vus de la source.

L'électronique associée au système de détection est du type "lent-rapide". La figure 6 donne un schéma synoptique du système.

La partie analyse rapide utilise les signaux donnés par l'anode des photomultiplicateurs afin de commander le fonctionnement du convertisseur temps-amplitude (CTA) qui délivre un signal proportionnel à l'écart de temps existant entre le signal "start" donné par le PM fixe et le signal "stop" donné par un PM mobile.

La partie analyse lente sélectionne les impulsions correspondantes aux deux photons de 133 et 482 keV et les met en coïncidence suivant les quatre combinaisons possible :

133 PM Fixe avec 482 PM1 et PM2

et 482 PM Fixe avec 133 PM1 et PM2

Ces signaux donnés par les coïncidences sont alors dirigés à travers l'aiguilleur vers l'un des quatre sous-groupes de 200 canaux de l'analyseur 800 canaux.

Remarquons que l'étalonnage en temps doit se faire avec précision. Il est réalisé à l'aide de ^{22}Na qui se désintègre par une branche β^+ donnant deux γ d'annihilation de 511 keV émis à 180° l'un de l'autre. On analyse ces deux γ, qui sont en coïncidence prompte à 10^{-12}s près, en conservant bien sûr à leur même valeur, les bandes sélectionnées dans les voies lentes. On a

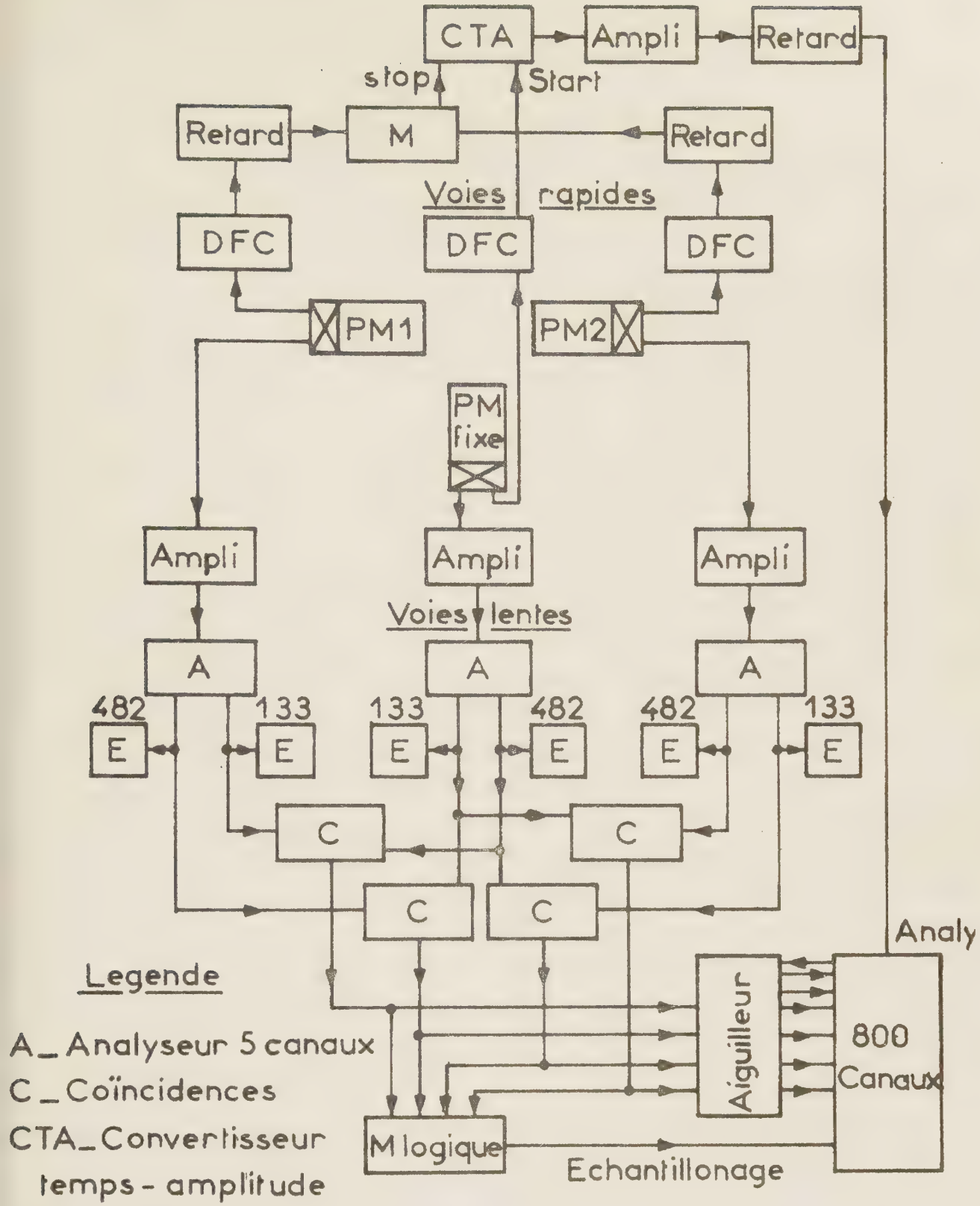


FIG:6

Schéma synoptique de l'appareillage

ainsi la courbe prompte f(t) (cf. § II.3).

En faisant varier le retard dans l'une des voies du CTA, le déplacement du pic prompt permet de déterminer l'étalonnage avec une bonne précision.

Précisons pour terminer que le dispositif, entièrement automatisé, est situé dans un local dont la température est stabilisée à ± 1°C et que la résolution en temps, avec les énergies de transition mises en jeu, est de 2,4 ns.

III.3 Les problèmes d'échantillon - Leur support.

Le premier problème qui se pose dans la préparation des échantillons est le dopage. Il faut que le dopeur perturbe le moins possible les propriétés locales de l'échantillon étudié (analogies entre les structures cristallographiques, entre les propriétés électroniques, etc ...) et il faut aussi que son introduction au sein de la matrice étudiée soit possible techniquement.

Il faut aussi prendre garde à ce que le dopeur soit réparti de façon homogène dans l'échantillon.

Lorsque l'échantillon se présente sous une forme massive, il peut être nécessaire de le transformer en poudre par limage.

Ce fut le cas de nos échantillons de niobium-vanadium.

Le limage de ces échantillons massifs non magnétiques a été effectué avec des limes en acier, les paillettes d'acier étant ensuite extraites de la poudre à l'aide d'un aimant. Il est alors nécessaire d'effectuer un recuit afin de réduire les défauts créés par ce limage.

D'autres problèmes peuvent surgir avec les poudres, tels qu'une orientation préférentielle des grains dans le cas de certains composés chimiques qui cristallisent sous forme de paillettes.

Enfin, un compromis est à réaliser, lorsque l'irradiation a lieu après synthèse et non avant, entre la nécessité de mettre le moins possible de dopeur, donc d'augmenter les doses d'irradiation pour pouvoir travailler avec un taux de comptage suffisant (de l'ordre de 10^4 coups/s au total pour chacun des trois détecteurs) et la nécessité d'éviter un désordre structurel dû à un flux trop élevé de neutrons.

Nous avons mesuré la corrélation angulaire, d'une part à température ambiante en utilisant comme support d'échantillon un tube de verre cylindrique et vertical de diamètre $\emptyset$=1 mm , d'autre part au-dessus de la température ambiante jusqu'à 300°C, en utilisant un four fabriqué au laboratoire. Deux enroulements de chauffage, supérieur et inférieur, et la présence d'hydrogène ou d'hélium autour du porte échantillon en inoxydable permettent une bonne homogénéisation de la température et une stabilisation de la température à ± 0,2° Celsius.

Dans tous les cas, l'échantillon se présentait sous la forme d'un cylindre vertical d'environ 1 mm de diamètre et 1 cm de hauteur.

Il faut en effet utiliser un échantillon possèdant un axe de symétrie vertical afin de pouvoir le centrer par rapport à l'axe de rotation des détecteurs (à 2/10 de mm près environ).

D'autre part, il est nécessaire que ses dimensions soient les plus petites possible afin de diminuer la diffusion des photons par l'échantillon lui-même et afin de définir le mieux possible l'angle solide sous lequel l'échantillon voit les détecteurs.

Nous n'avons pas tenu compte des possibilités de diffusion mais nous avons effectué des corrections d'angle solide chaque fois que nous avons voulu atteindre la valeur absolue des coefficients $G_{22}(\infty)$ et $G_{44}(\infty)$.

Ces corrections d'angle solide ont été faites à partir des calculs de ROSE (III.7) en prenant une efficacité de 1 pour l'ensemble du cristal et en tenant compte de la géométrie du collimateur, l'ensemble des mesures ayant été effectuées avec l'échantillon placé à une distance de 7 cm de la face avant du cristal.

Les coefficients de la corrélation A_2 et A_4

sont atténués par des coefficients $Q_2^{\gamma_1}$, $Q_2^{\gamma_2}$ et $Q_4^{\gamma_1}$, $Q_4^{\gamma_2}$ dont l'expression générale est la suivante :

$$Q_k^{\gamma} = \frac{\int_0^{\beta'} P_k(\cos\beta)\, \varepsilon^{\gamma}(\beta) \sin\beta d\beta}{\int_0^{\gamma} P_0(\cos\beta)\, \varepsilon^{\gamma}(\beta) \sin\beta d\beta}$$

où β est l'angle entre la direction du photon détecté et l'axe de symétrie du cristal et β' le demi-angle au sommet du cône sous lequel l'échantillon voit le cristal.

$\varepsilon^{\gamma}(\beta)$ est l'efficacité du détecteur, efficacité qui est en principe fonction de l'énergie E_γ du photon détecté.

Dans nos corrections, nous avons pris $\varepsilon^{\gamma}(\beta)=1$ pour $0 \leqslant \beta \leqslant \beta'$ quelle que soit l'énergie du photon détecté.

$\varepsilon^{\gamma}(\beta)=0$ pour $\beta > \beta'$

Les valeurs de Q_2 et Q_4 sont alors :

$Q_2 = 0,97$

$Q_4 = 0,83$

Finalement les valeurs $A_2^{cor.}(t)$ et $A_4^{cor.}(t)$ corrigées de la corrélation sont :

$$A_2^{cor.}(t) = \frac{A_2(t)}{(Q_2)^2} = \frac{A_2(t)}{0,94}$$

$$A_4^{cor.}(t) = \frac{A_4(t)}{(Q_4)^2} = \frac{A_4(t)}{0,70}$$

III.4 Le traitement numérique

Rappelons que la fonction de corrélation perturbée normalisée s'écrit dans notre cas :

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = 1 + A_{22}G_{22}(t)\, P_2(\cos\Theta) + A_{44}G_{44}(t)\, P_4(\cos\Theta)$$

que l'on peut écrire :

$$W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t) = 1 + A_2(t)\, P_2(\cos\Theta) + A_4(t)\, P_4(\cos\Theta)$$

où :

$$A_2(t) = A_{22}G_{22}(t) = \frac{A'_2(1)A'_2(2)}{A'_0(1)A'_0(2)}\, G_{22}(t)$$

les coefficients $A'_k(1)$ et $A'_k(2)$ ayant été définis dans le § II.1.

En fait on mesure le nombre de coincidences entre le premier photon et le deuxième photon émis au temps t, l'angle entre les deux directions d'émission étant Θ.

L'analyseur 800 Cx donne donc le nombre total $N_T(\Theta,t)$ de coincidences auquel il faut enlever le nombre $N_F(\Theta,t)$ de coincidences fortuites. Si on appelle $N_V(\Theta,t)$ le nombre de coincidences vraies, on a $N_V(\Theta,t)=N_0W(\vec{k}_1,\vec{k}_2,t)$ et il faut alors résoudre un système de trois équations (pour Θ = 90°, 135° et 180°) à trois inconnues N_0, $N_0A_2(t)$, $N_0A_4(t)$ après avoir tenu compte des corrections dues à la résolution en temps du système d'analyse et des corrections dues à la décroissance radioactive de l'échantillon.

Précisons que le programme de calcul utilisé détermine aussi les coefficients $A_2(\infty)$ et $A_4(\infty)$ de la corrélation intégrale sur une gamme de temps d'environ 5 fois la durée de vie du niveau nucléaire intermédiaire. Un calcul simple montre qu'au bout de ce temps, plus de 99 % des noyaux sont désintégrés.

Une fois que l'on a la courbe $A_2(t)$ en fonction du temps, il faut déterminer les caractéristiques de l'interaction.

Différents programmes de calcul nous permettent d'ajuster au sens des moindres carrés les paramètres des fonctions théoriques $A_2(t)$ de façon à ce

qu'elles coincident le mieux possible avec la courbe expérimentale par minimisation du χ^2 donné par :

$$\chi^2 = \left[\sum_i A_2^{exp.}(ti) - A_2^{théor.}(ti) \right]^2 1/\Delta A_2^{exp.}(ti).$$

En fait pour ajuster ces courbes théoriques, on est amené à introduire dans le programme de calcul une distribution de fréquence $P(\omega'_1 - \omega_1)$ de largeur à mi-hauteur $\delta\omega_1$.

Le principe de ces calculs est clairement expliqué dans la thèse de Jésus DE OLIVEIRA (III.8).

En pratique, nous avons utilisé une distribution Lorentzienne ; le facteur d'atténuation $G_{kk}(t)$ pour une interaction quadrupolaire statique agissant sur un spin I = 5/2 est alors

$$G_{kk}(t) = s_{k0} + \sum_{l=1}^{3} s_{kl}\, e^{-\delta\omega_l t} \cos(\omega_l t)$$

ce qui entraîne un amortissement de la fonction de corrélation.

L'ajustage des paramètres indépendants ω_0, η, δ et des proportions permet dans le cas d'une interaction statique quadrupolaire électrique de déterminer le paramètre d'asymétrie η et la pulsation $\omega_0 = 6\omega_Q$ correspondant à l'interaction (cf. § II.4).

Dans le cas d'une perturbation dynamique superposée à une perturbation statique, nous avons utilisé les résultats des calculs de ANDRADE, ROGERS et VASQUEZ (II.12) donnant :

$$G_{kk}(t) = s_{k0}\, e^{-\lambda_k^0 t} + \sum_{l=1}^{3} s_{kl}\, e^{-\lambda_k^l t} \cos(\omega_l t)$$

L'ensemble de ces calculs ont été effectués sur l'IBM 360 du C.E.N.-GRENOBLE.

CHAPITRE IV

ETUDE DU ZIRCONATE DE PLOMB

IV.1 Introduction.

L'étude par corrélation angulaire et effet Mössbauer des corps ferroélectriques ou antiferroélectriques a été entreprise assez récemment par divers groupes. Citons à titre d'exemple, l'étude par effet Mössbauer.

- du titanate de baryum dopé en ^{57}Fe (IV.1)
- du zirconate de plomb dopé en $BiFeO_3$ (IV.2) et l'étude par corrélation angulaire
- des titanates de baryum et de plomb (IV.3)
- des hafniates de plomb, d'étain, de calcium et de strontium (IV.4 et 5).
- du zirconate de plomb (paru au cours de ce travail (IV.18).

La corrélation angulaire se prête souvent mieux que l'effet Mössbauer à une étude en fonction de la température, surtout dans des corps qui contiennent des éléments lourds tels que le plomb, éléments qui peuvent provoquer une forte absorption du gamma Mössbauer. D'autre part, elle est une méthode de choix dans la recherche de phénomènes dynamiques caractérisés par des temps $\tau_2 = 1/\lambda_2$ et $\tau_4 = 1/\lambda_4$ (§II.6) variant de quelques nanosecondes à environ 500 nanosecondes dans notre cas.

Nous avons choisi l'étude du zirconate de plomb pour diverses raisons, d'une part l'hafnium présent à l'état d'impureté dans le zirconium pouvait être utilisé directement pour la corrélation, d'autre part, de nombreux travaux (en particulier sur la structure cristallographique de ce composé) avaient déjà été effectués, enfin la synthèse de ce composé ne semblait pas présenter de grosses difficultés. De plus, une étude avait été entreprise sur ce composé au laboratoire pour mesurer (par variation de période de capture électronique) les variations, en fonction de la température, de la densité électronique au noyau (terme d'ordre zéro de l'interaction électrostatique, le gradient de champ étant le terme d'ordre deux).

ROBERTS (IV.6) a mis le premier en évidence une forte anomalie dans l'évolution de la constante diélectrique du zirconate de plomb en fonction de la température (Fig. 7).

Les études des propriétés diélectriques et structurales de $PbZrO_3$ ont montré que en dessous de cette anomalie ce composé est antiferroélectrique et qu'il cristallise dans la structure orthorhombique ; au dessus il est paraélectrique dans la structure cubique type pérovskite et au voisinage de la transition peut apparaître une phase ferroélectrique cristallisant dans la structure rhomboèdrique (IV.7 à 10). L'existence de cette phase ferroélectrique, qui apparaît dans la phase antiferroélectrique (contrairement au titanate de baryum où elle apparaît dans la phase paraélectrique) semble dépendre des conditions de préparation de l'échantillon et de sa pureté. Un certain nombre d'auteurs l'ont observée en l'absence de champ électrique externe bien que son existence semble contestée par certains autres.

L'évolution des paramètres du réseau en fonction de la température a été étudiée par divers auteurs (IV.9 à 11). La Figure 8 représente les résultats obtenus par SAWAGUCHI (IV.11).

IV.2 Préparation de l'échantillon et son contrôle.

Nous avons réalisé la synthèse active du zirconate de plomb au laboratoire à partir de nitrate de plomb et de tétrachlorure de zirconium transformés respectivement en monoxyde de plomb PbO et en oxychlorure de zirconium $ZrOCl_2$ (IV.14).

L'oxychlorure de zirconium a été irradié à la pile Mélusine sous un flux de 2.10^{13} neutrons/cm^2 pendant 48 heures. Nous n'avons pas eu besoin de doper l'échantillon en hafnium, une analyse antérieure par activation ayant montré que l'échantillon contenait environ 1 % atomique d'hafnium en impuretés. Après différents essais de synthèses, en particulier pour évaluer les pertes de plomb, une synthèse active et une synthèse inactive ont alors été réalisées en même temps dans les mêmes conditions.

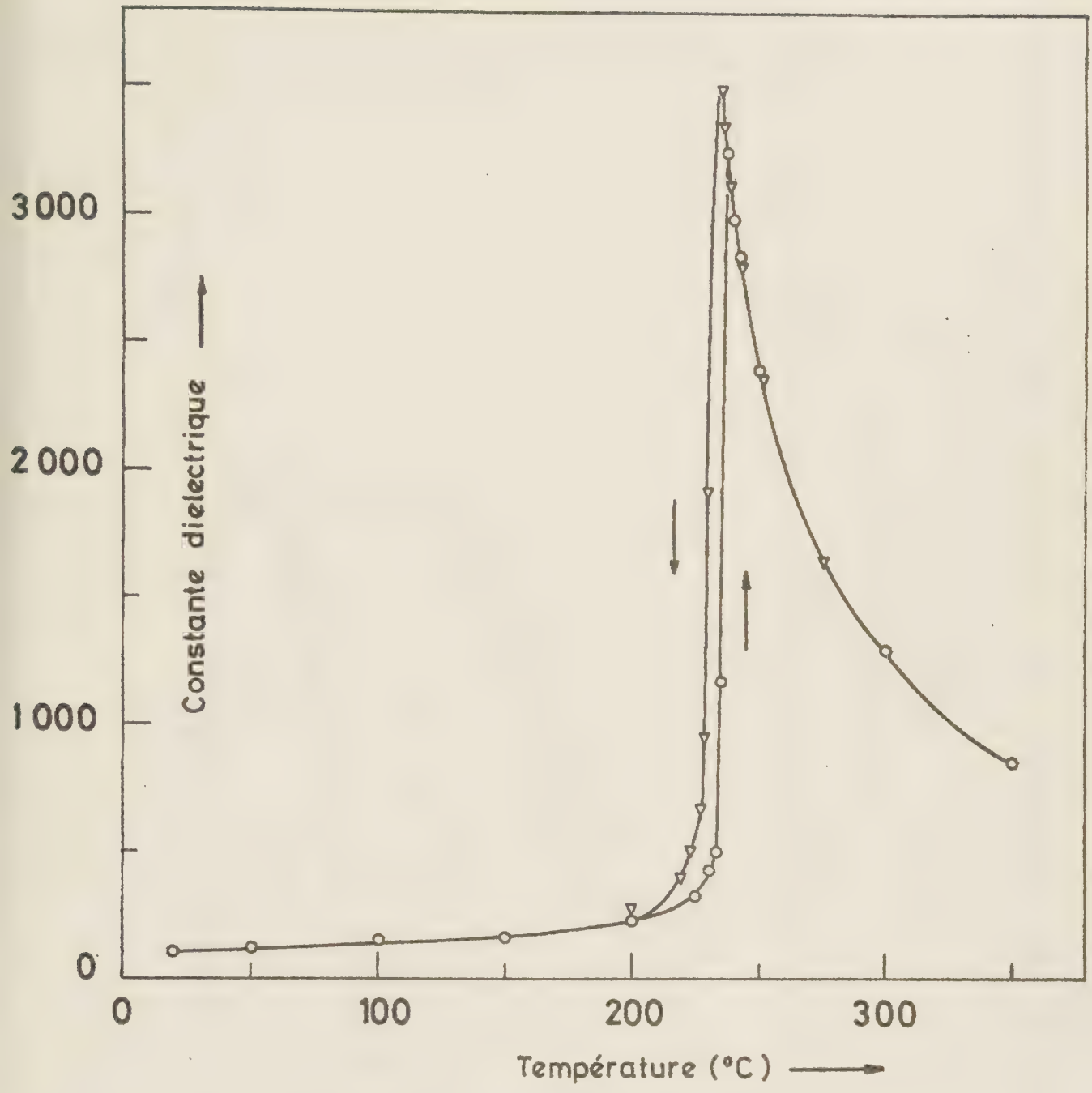


Fig. 7

Constante dielectrique de $PbZrO_3$ céramique en fonction de la température

(d'après Roberts - IV.6)

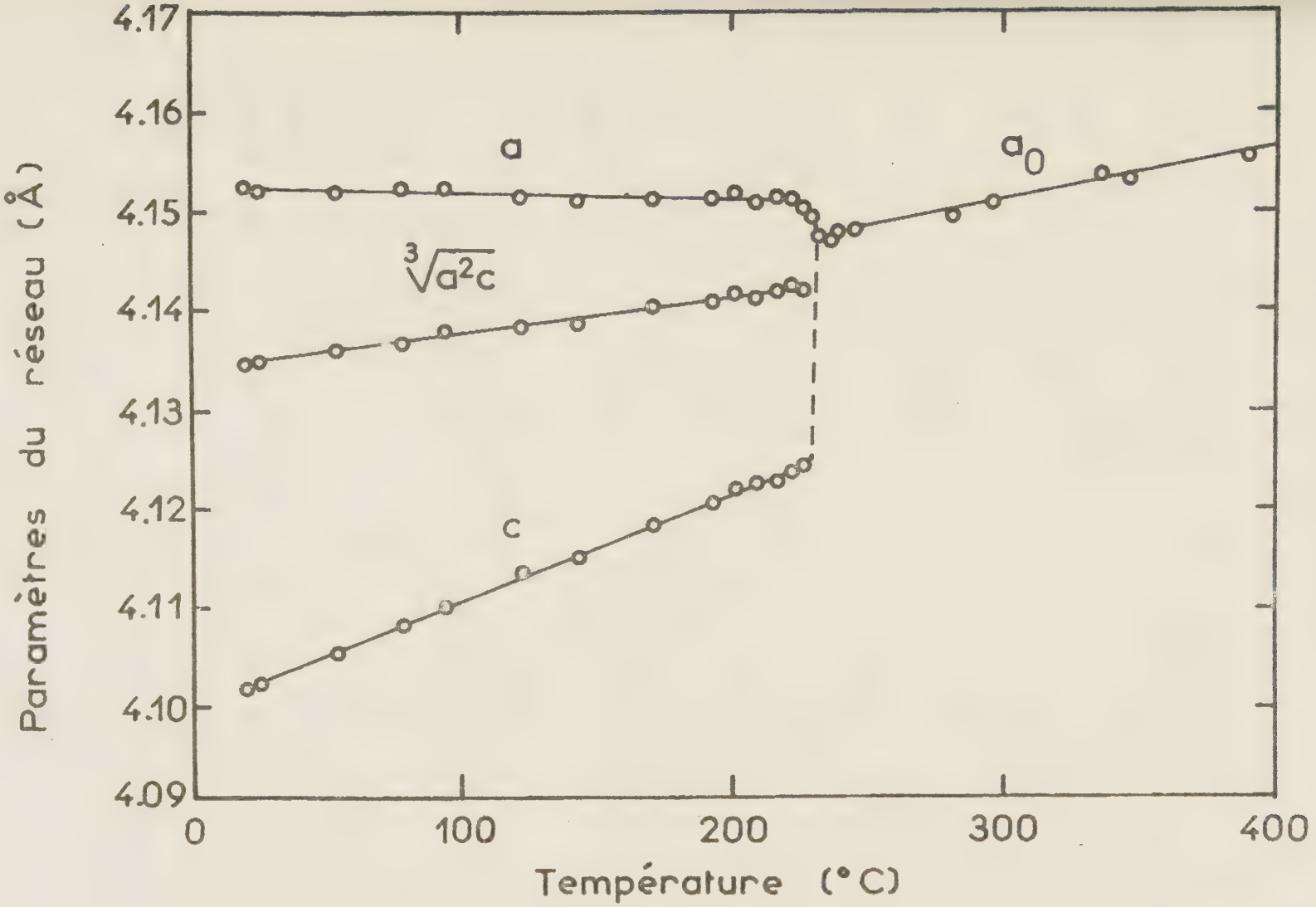


Fig. 8

Paramètres du réseau en fonction de la température
[d'après Sawaguchi (IV.11)]

La synthèse a consisté d'abord à transformer l'oxychlorure de zirconium en zircone ZrO_2 en le chauffant pendant 2 heures à 400°C puis 2 heures à 700°C au four électrique dans un creuset en platine, l'échantillon étant écrasé plusieurs fois dans un mortier afin de permettre une transformation homogène.

Le zircone, mélangé à l'oxyde de plomb (en excès par rapport aux quantités stoechiométriques), a été chauffé 5 heures à 700°C puis 2 heures à 775°C dans un creuset fermé en nickel.

Un recuit de 2 heures à 775°C a terminé la synthèse.

La volatilisation du plomb, sensible au début de la synthèse, a été contrôlée tout au long de la préparation par pesée.

L'échantillon de zirconate inactif a ensuite été analysé par diffraction des rayons X. Le diagramme X a montré que si l'échantillon de zirconate contient de l'oxyde de zirconium, ce ne peut être qu'en faible quantité, la sensibilité de la méthode autorisant un pourcentage maximum de l'ordre de 5 % atomique.

Notons enfin que la corrélation angulaire elle-même, surtout lorsque le zirconate est dans la phase paraélectrique, ne fait pas apparaître une contribution de ZrO_2 supérieure à quelque %.

IV.3 Résultats expérimentaux en corrélation intégrale.

Une série d'expériences préliminaires en corrélation intégrale fut d'abord réalisée en fonction de la température dans le but de vérifier si la transition de phase était visible. Cette série d'expériences fut réalisée sur une table manuelle équipée pour la corréltion intégrale et ne possédant que deux photomultiplicateurs (l'un fixe définissant la direction du premier photon, l'autre mobile définissant la direction d'émission du second photon).

Comme nous l'avons vu au § III.3, trois mesures angulaires à 90°, 135° et 180° suffisent pour déterminer les coefficients $A_2(\infty)$ et $A_4(\infty)$ de la corrélation intégrale. L'ensemble des mesures angulaires, de durée 1 heure chacune, permit la détermination du coefficient $A_2(\infty)$ avec une incertitude relative de l'ordre de 10 %, l'incertitude sur le coefficient $A_4(\infty)$ étant de l'ordre de 100 %.

L'évolution de $A_2(\infty)$ en fonction de la température est portée sur la courbe de la figure 9. On y observe une forte anomalie au voisinage de 230°C.

Une étude plus précise s'imposant, l'étude en corrélation différentielle fut réalisée en utilisant les moyens techniques décrits dans le § III.2, la mesure de la corrélation à une température donnée s'effectuant en onze cycles de trois mesures angulaires de 2 heures chacune, soit au total 66 heures, l'ensemble des mesures expérimentales ayant duré plus de deux mois.

On peut évidemment, à partir d'une mesure différentielle, calculer les coefficients intégraux $A_2(\infty)$ et $A_4(\infty)$ qui furent ainsi déterminés avec une plus grande précision. La courbe de la figure 10 montre l'évolution de $A_2(\infty)$ d'une part en chauffant l'échantillon, d'autre part en le refroidissant. Il apparaît clairement une hystérésis thermique de la transition s'étendant de 250°C à 270°C environ ; il faut enfin remarquer que la courbe n'est pas symétrique, la transition ayant une extrêmité plus douce vers les basses températures que vers les hautes.

L'évolution analogue du coefficient $A_4(\infty)$ apparaît sur la courbe de la figure 11 ; les remarques que nous venons de faire sur la courbe 10 restent valables mais il faut remarquer une anomalie à l'extrêmité supérieure de la transition qui se produit à la fois en chauffant et en refroidissant.

Rappelons que les coefficients intégraux $A_2(\infty)$ et $A_4(\infty)$ sont reliés aux coefficients $G_2(\infty)$ et $G_4(\infty)$ de la façon suivante :

$$G_2(\infty) = A_2(\infty)/A_2 = A_2(\infty)/0,285$$

$$G_4(\infty) = A_4(\infty)/A_4 = A_4(\infty)/0,07$$

D'autre part, les coefficients $A_2(\infty)$ et $A_4(\infty)$ portés sur les courbes 2 et 3 ne tiennent pas compte des corrections d'angle solide dues aux détecteurs. Ils doivent être corrigés par des coefficients Q_2 et Q_4 calculés à partir de la géométrie des détecteurs (cf. § III.3) et qui dans notre cas valent, $Q_2 = 0,97$

$$Q_4 = 0,83$$

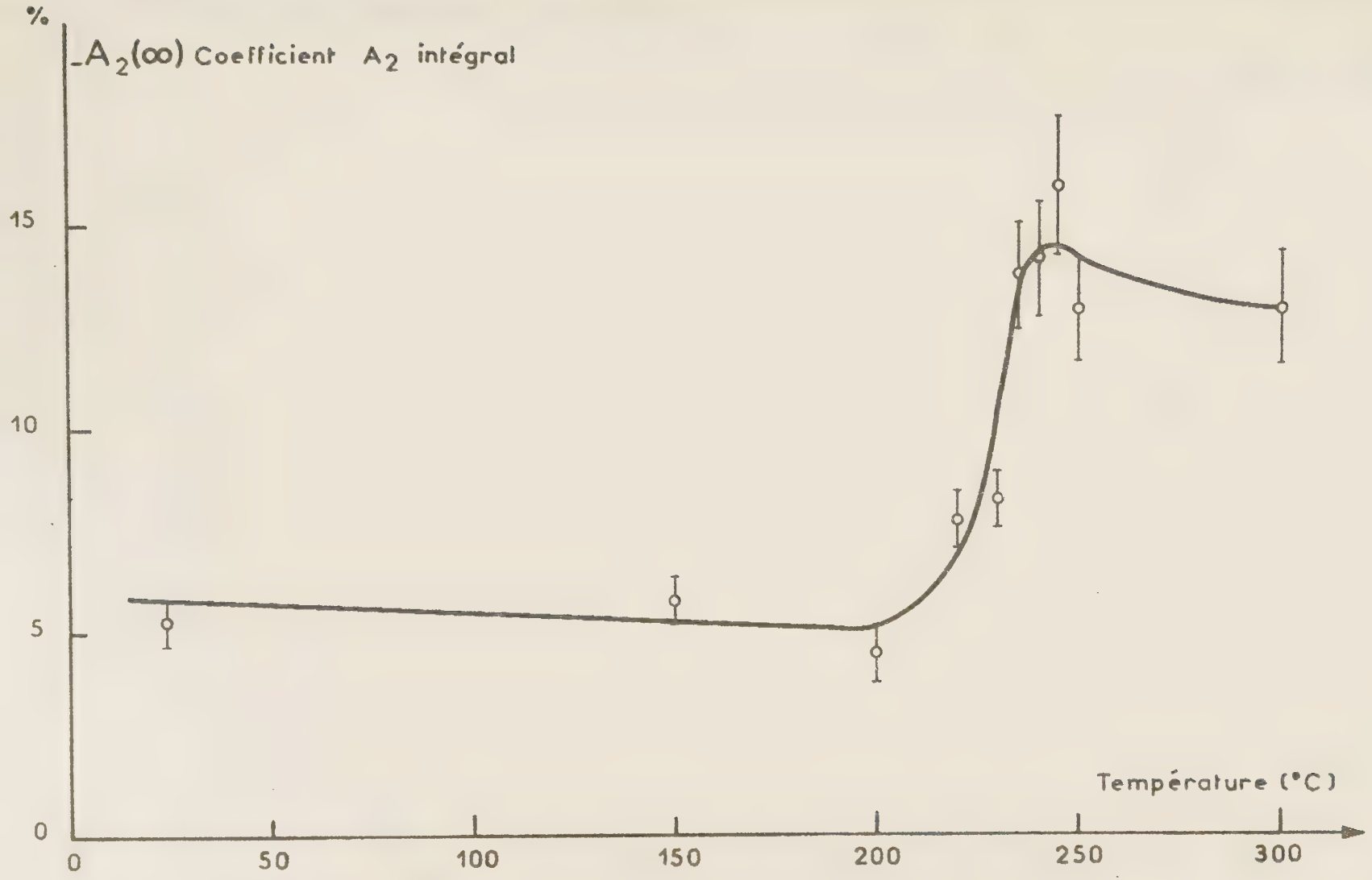


Fig : 9

Variation du coefficient $A_2(\infty)$ en fonction de la temperature

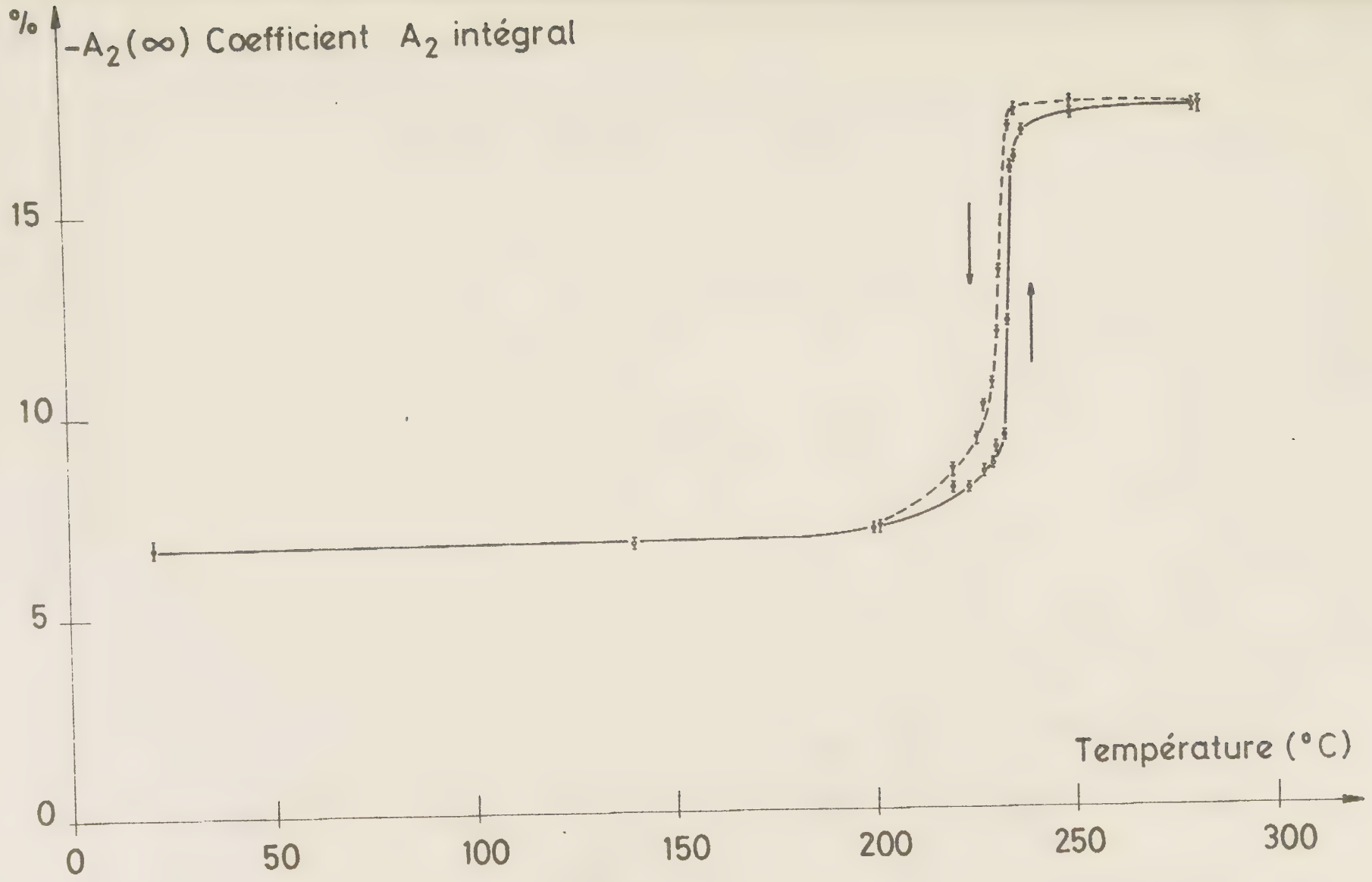


Fig. 10

Variation du coefficient $A_2(\infty)$ en fonction de la température

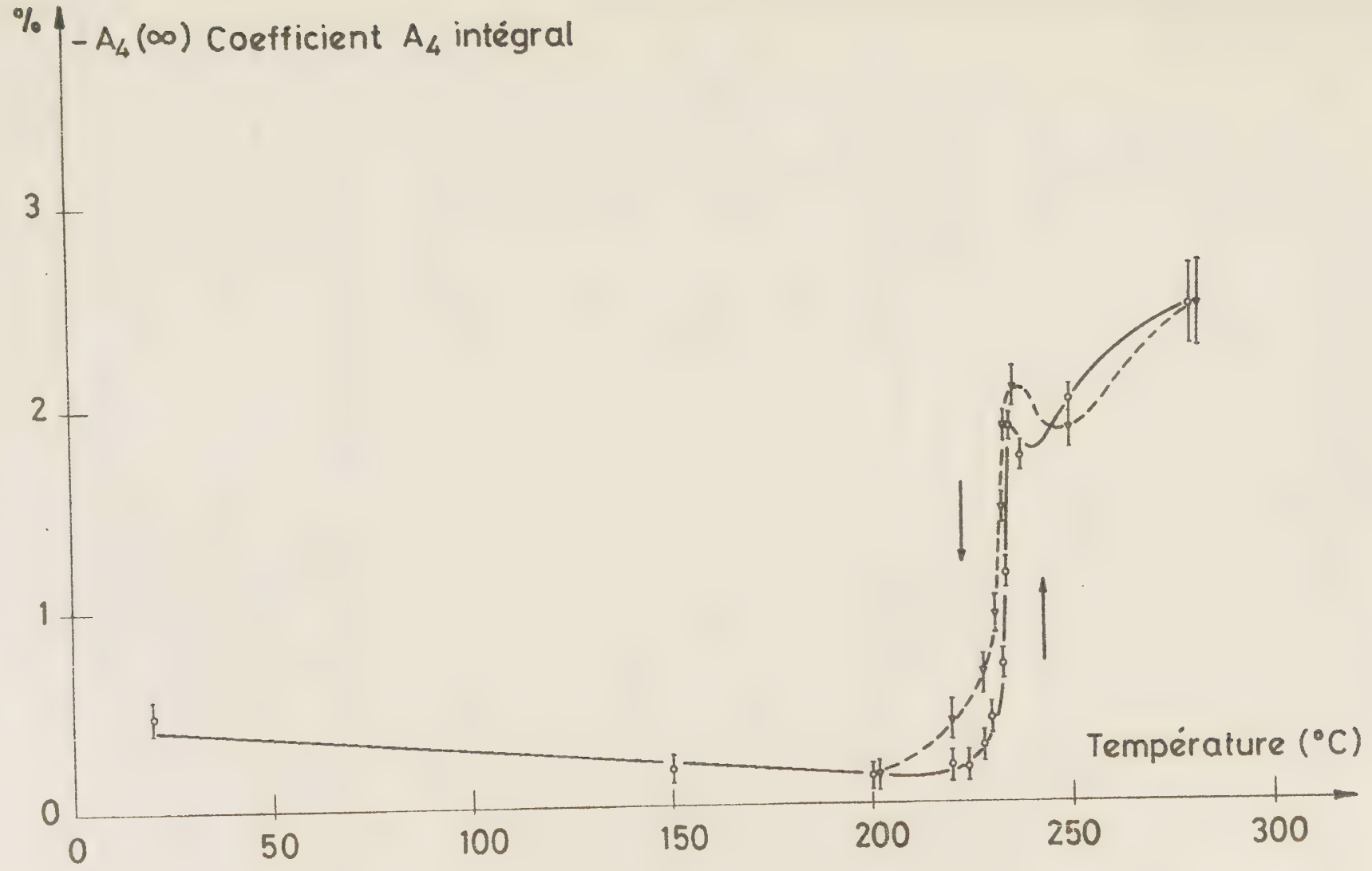


Fig:11

Variation du coefficient A_4 (∞) en fonction de la température

Les coefficients à prendre en considération sont donc les coefficients :

$$G_2^{cor.}(\infty) \text{ et } G_4^{cor.}(\infty)$$

tels que :

$$G_2^{cor}(\infty) = G_2^{cor.}(\infty)/0,94 \text{ et } G_4^{cor.}(\infty) = G_4^{cor.}(\infty)/0,70$$

Il est alors intéressant de porter pour différentes températures les points d'abscisse $G_4^{cor}(\infty)$ et d'ordonnée $G_2^{cor.}(\infty)$ sur la figure 12 représentant le coefficient $G_2(\infty)$ théorique en fonction du coefficient $G_4(\infty)$ théorique pour divers types d'interactions.

Il apparaît clairement sur la figure 12 que les points expérimentaux sortent du domaine d'interaction statique d'origine électrique (compris entre les deux courbes en trait plein 1 et 2) en début et en fin de transition ; d'autre part, comme nous le verrons au § IV.4, l'apparition de phénomènes dynamiques est en accord avec l'analyse des courbes différentielles.

Sans présumer pour l'instant de l'origine de ces phénomènes dynamiques, il est nécessaire, à ce stade, de compléter les renseignements donnés par la corrélation intégrale par l'analyse des courbes de corrélation différentielle.

IV.4 Résultats expérimentaux en corrélation différentielle.

Pour des raisons de simplicité, nous allons d'abord donner l'évolution de l'ensemble des paramètres décrivant le gradient de champ électrique en fonction de la température. L'évolution de ces paramètres a été déduite des courbes de corrélation différentielle $G_2(t)$ par ajustage de fonctions théoriques. Ensuite nous analyserons l'un après l'autre les différents stades de cette évolution en essayant de dégager leur signification.

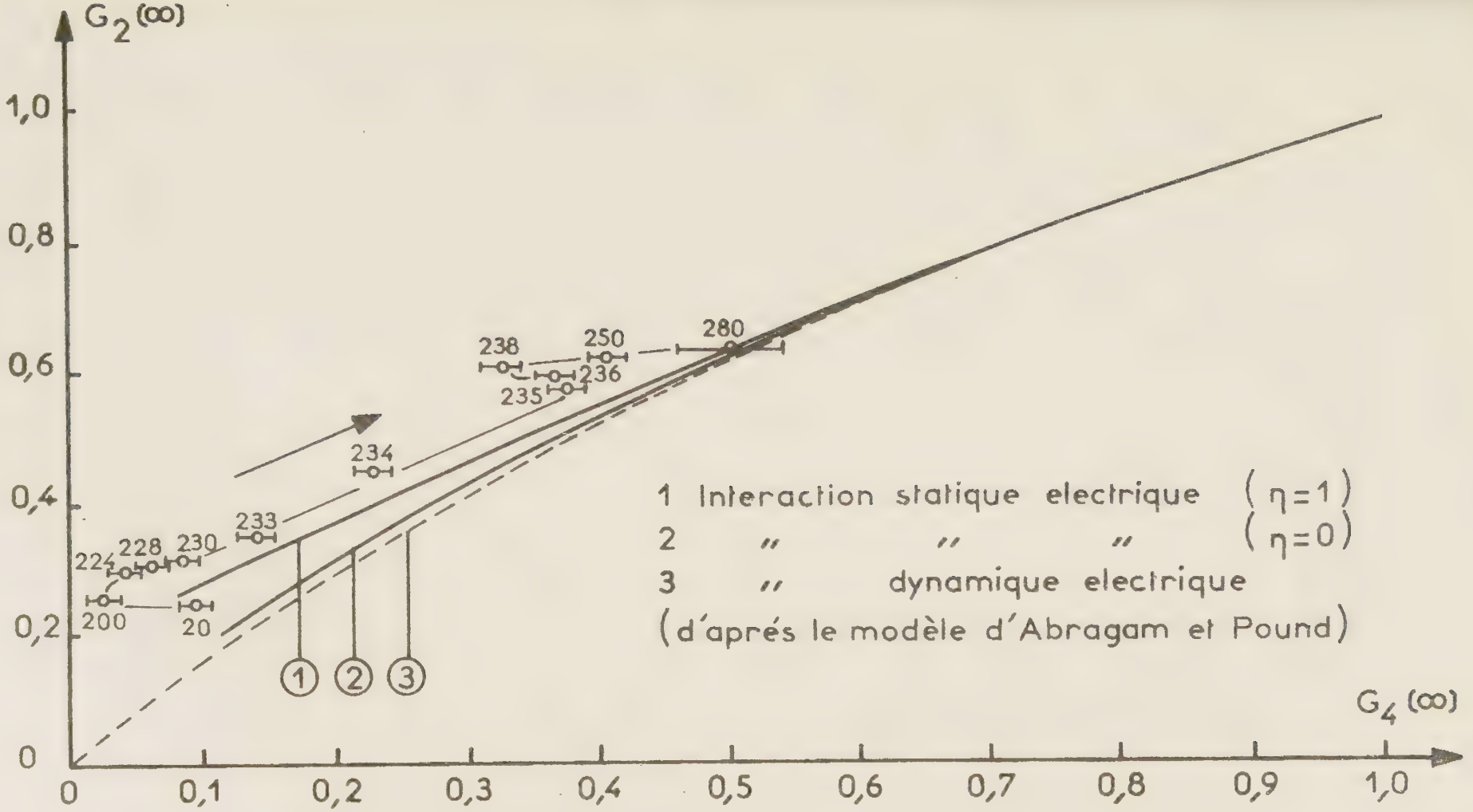


Fig : 12

$G_2(\infty)$ en fonction de $G_4(\infty)$. Comparaison des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques

IV.4.1. Evolution du gradient de champ électrique en fonction de la température.

Avant de donner les résultats des paramètres issus des ajustages que nous avons pu réaliser, il faut préciser que les incertitudes données constituent une estimation de l'écart quadratique moyen des distribution, supposées gaussiennes, que suivent les divers paramètres. Il nous paraît évident que toutes les hypothèses ainsi formulées ne sont certainement pas valables (ceci est clair pour le paramètre d'asymétrie lorsqu'il a par exemple une valeur probable proche de zéro, puisqu'il ne peut être négatif). Dans ces conditions, l'incertitude affectée à chaque paramètre est plus significative de la sensibilité du χ^2 à ce paramètre que de l'erreur qui entache la détermination de ce paramètre.

Le tableau I donne les valeurs des différents paramètres, que nous avons obtenues en fonction de la température pour chaque site.

Les courbes de la figure 13 indiquent l'évolution des pulsations ω_0 relatives à chaque site avec le pourcentage du site correspondant d'une part pour des températures croissantes, d'autre part pour des températures décroissantes.

Il apparaît sur les courbes de la figure 13 trois stades assez bien différenciés :

- un premier stade allant de la température ambiante jusqu'à environ 223°C que l'ensemble des auteurs attribuent à la phase antiferroélectrique,
- un deuxième stade s'étendant de 223°C à 234°C que nous considérons comme un stade intermédiaire,
- un troisième stade pour des températures supérieures à 234°C pour lequel le gradient de champ n'est plus détecté et qui correspond à la phase paraélectrique.

T(°C)	ω_1 (Mrd/s)	η_1	δ_1(%)	C_1(%)	ω_2 (Mrd/s)	η_2	δ_2(%)	C_2(%)	ω_3 (Mrd/s)	η_3	δ_3(%)	C_3(%)	d(canal)	χ^2
20	493 ± 23	0,21 ± 0,06	14 ± 4	42 ± 7	340 ± 6	0,89 ± 0,04	6 ± 2	58 ± 7					- 0,14	17
140	470 ± 9	0,00 ± 3	8 ± 2	43 ± 8	298 ± 9	0,91 ± 0,09	9 ± 2	57 ± 8					- 0,55	63
200	489 ± 110	0,00 ± 3	122 ± 62	53 ± 4	259 ± 2	0,78 ± 0,10	2,4 ± 1,2	47 ± 4					- 0,16	18
220	440 ± 8	0,00 ± 3	9 ± 2	62 ± 12	224 ± 200	0,91 ± 0,09	30 ± 6	38 ± 12					- 0,22	48
224	401 ± 12	0,18 ± 0,10	3 ± 4	18 ± 11	215 ± 8	0,82 ± 0,06	6 ± 4	35 ± 6	90 ± 10	0,00 ± 15	8 ± 6	47 ± 11	0,70	24
228	397 ± 7	0,26 ± 0,05	2 ± 2	18 ± 7	195 ± 15	0,98 ± 0,04	6 ± 4	41 ± 7	77 ± 2	0,35 ± 0,06	35 ± 5	40 ± 11	0,74	21
230					212 ± 3	0,75 ± 0,02	4 ± 2	39 ± 6	78 ± 8	0,17 ± 0,30	58 ± 14	61 ± 6	1,2	46
231					209 ± 3	0,74 ± 0,02	5 ± 1	44 ± 3	64 ± 4	0,53 ± 0,18	53 ± 7	56 ± 3	1,1	41
233					211 ± 3	0,73 ± 0,02	5 ± 2	40 ± 5	65 ± 5	0,26 ± 0,23	65 ± 15	60 ± 5	1,1	12
234					201 ± 5	0,79 ± 0,05	6 ± 3	21 ± 2	3 ± 7	0,26 ± 0,22	2400	79 ± 2	1,3	38
226					177 ± 530	0,00 ± 35	124 ± 46	44 ± 44	77 ± 7	0,28 ± 0,15	32 ± 28	56 ± 44	0,31	140
220					213 ± 4	0,78 ± 0,03	4 ± 3	30 ± 5	80 ± 3	0,36 ± 0,06	27 ± 4	70 ± 5	1,1	33
200	200 ± 66	0,00 ± 5	89 ± 24	50 ± 6	249 ± 5	0,80 ± 0,02	3 ± 2	50 ± 6					0,17	68

TABLEAU I

Evolution des paramètres du gradient de champ relatif à chaque site en fonction de la température.
La partie supérieure correspond à une température croissante.
La partie inférieure correspond à une température décroissante

Légende : ω pulsation
η paramètre d'asymétrie
δ dispersion de la pulsation
d décalage de l'origine du temp

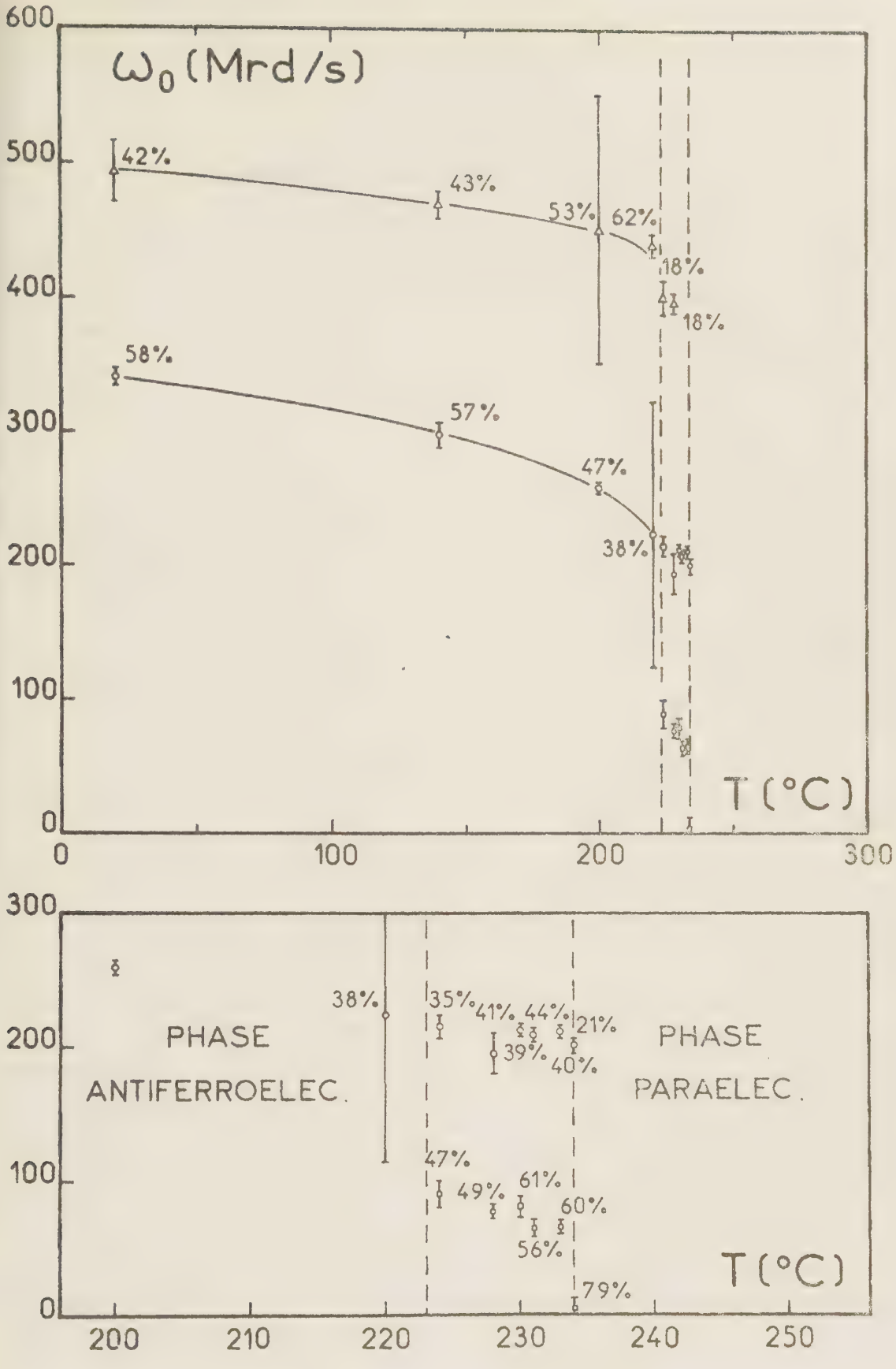


Fig:13

Variation de la fréquence quadrupolaire en fonction de la température

IV.4.2. Etude de la phase antiferroélectrique.

Les courbes de la figure 14 montrent l'évolution du coefficient différentiel $G_2(t)$ en fonction du temps pour des températures respectives de 20°C et 200°C. Ces courbes n'ont pu être ajustées convenablement que par des courbes théoriques correspondant à une interaction statique à deux sites dont les pourcentages sont d'environ 50 %.

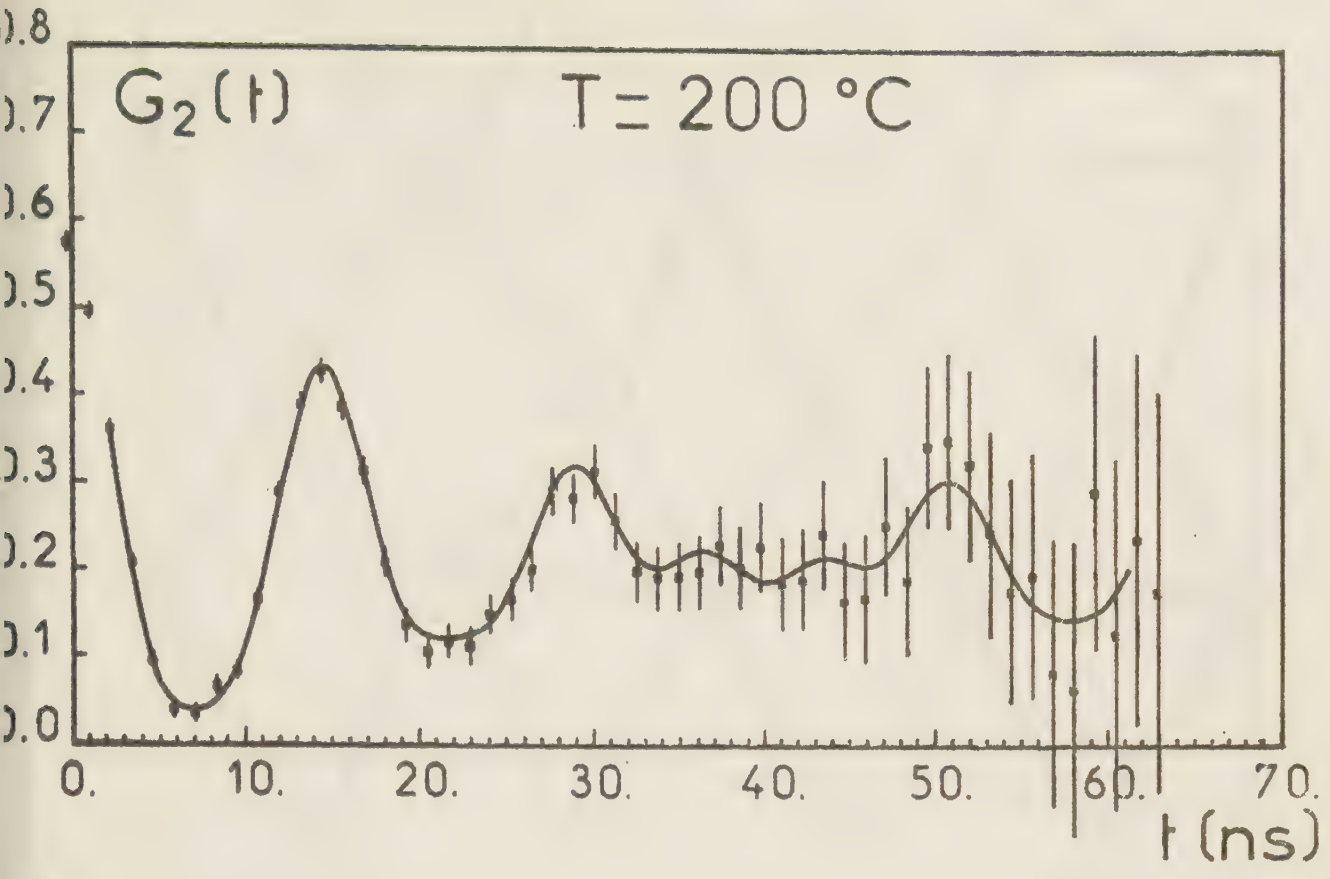
Le travail de FORKER et HAMMESFAHR (IV.18) donne une courbe $G_2(t)$ à température ambiante très proche de la nôtre. Ils l'ont ajustée au moyen d'un seul site mais leur méthode d'ajustage est différente de la nôtre et nous semble moins rigoureuse.

En ce qui concerne la courbe $A_2(t)$ que nous avons obtenue à température ambiante, un ajustage à un seul site donne les valeurs suivantes pour les paramètres du gradient de champ.

ω_0 = 317 ± 14 Mrd/s η = 0,97 ± 0,16
δ = 13 % ± 7 % Décalage du zéro = 0,06
χ^2 = 95.

Ce résultat n'a rien de surprenant. En effet l'étude cristallographique à température ambiante du zirconate de plomb par JONA, SHIRANE, MAZZI et PEPINSKI (IV.13) montre qu'il cristallise dans le système orthorombique correspondant au groupe d'espace Pba 2. La cellule unitaire est pseudotétragonale (b = 2a) et l'étude de son remplissage montre qu'elle peut être considérée comme la juxtaposition de deux sous-cellules pour lesquelles les déplacements des atomes d'oxygène par rapport à la structure pérovskyte sont différents. Il existe donc, aussi bien au niveau du zirconium que de l'hafnium en substitution deux environnements différents, ce qui se traduit par deux tenseurs moment quadrupolaire électrique différents dont la corrélation angulaire permet d'observer la superposition.

Sur la figure 15 (d'après IV.13), apparaît la cellule unitaire projetée sur les plans ab et bc. La déformation des octaèdres est due d'une part à des déplacements antiparallèles des atomes de plomb dans le plan ab suivant l'axe (100), d'autre part à un déplacement antiparallèle de certains atomes d'oxygène suivant l'axe (010) tandis que les autres ont pour effet de provoquer une déformation de l'octaèdre suivant l'axe (001).



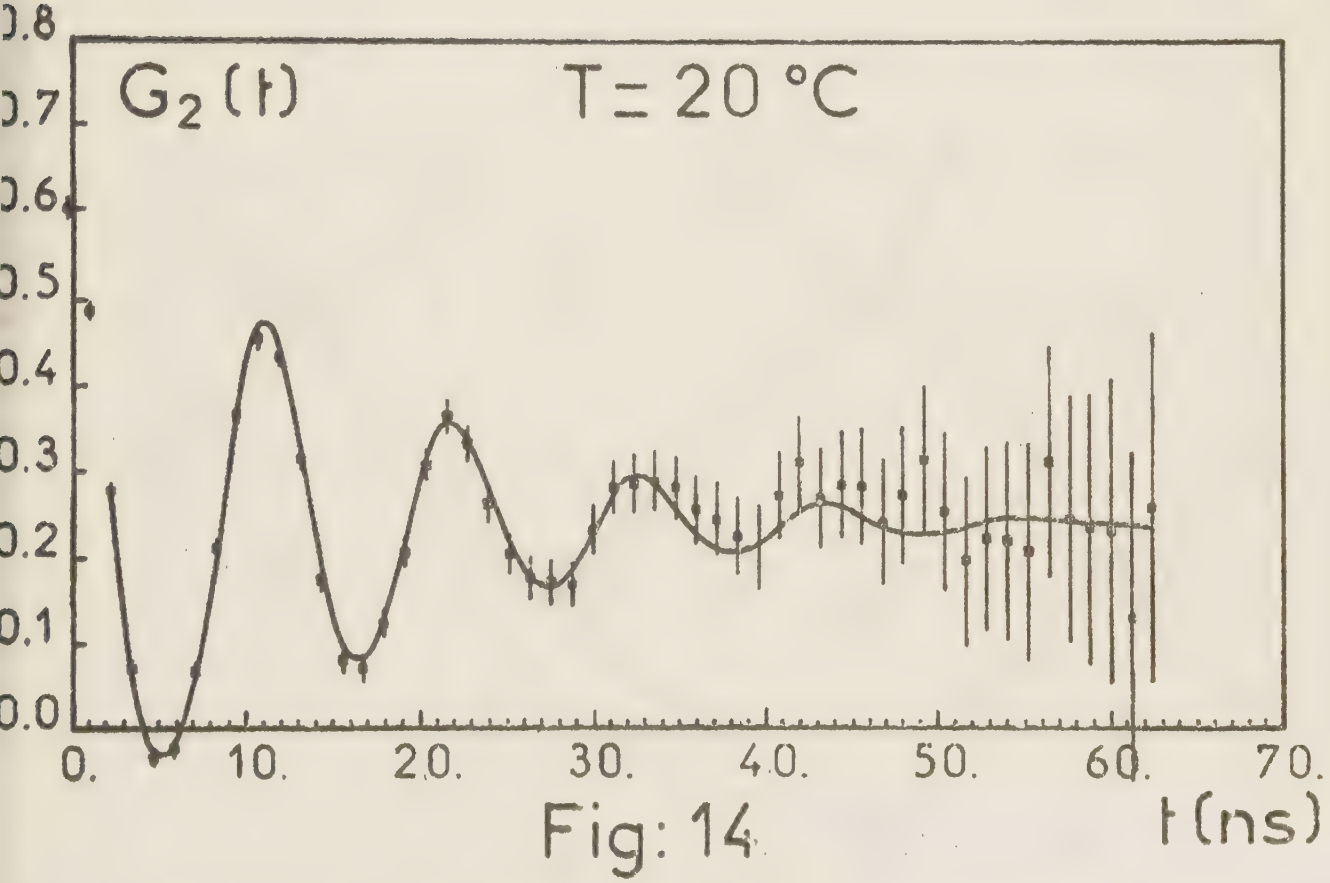


Fig: 14

Evolution de $G_2(t)$ en fonction du temps

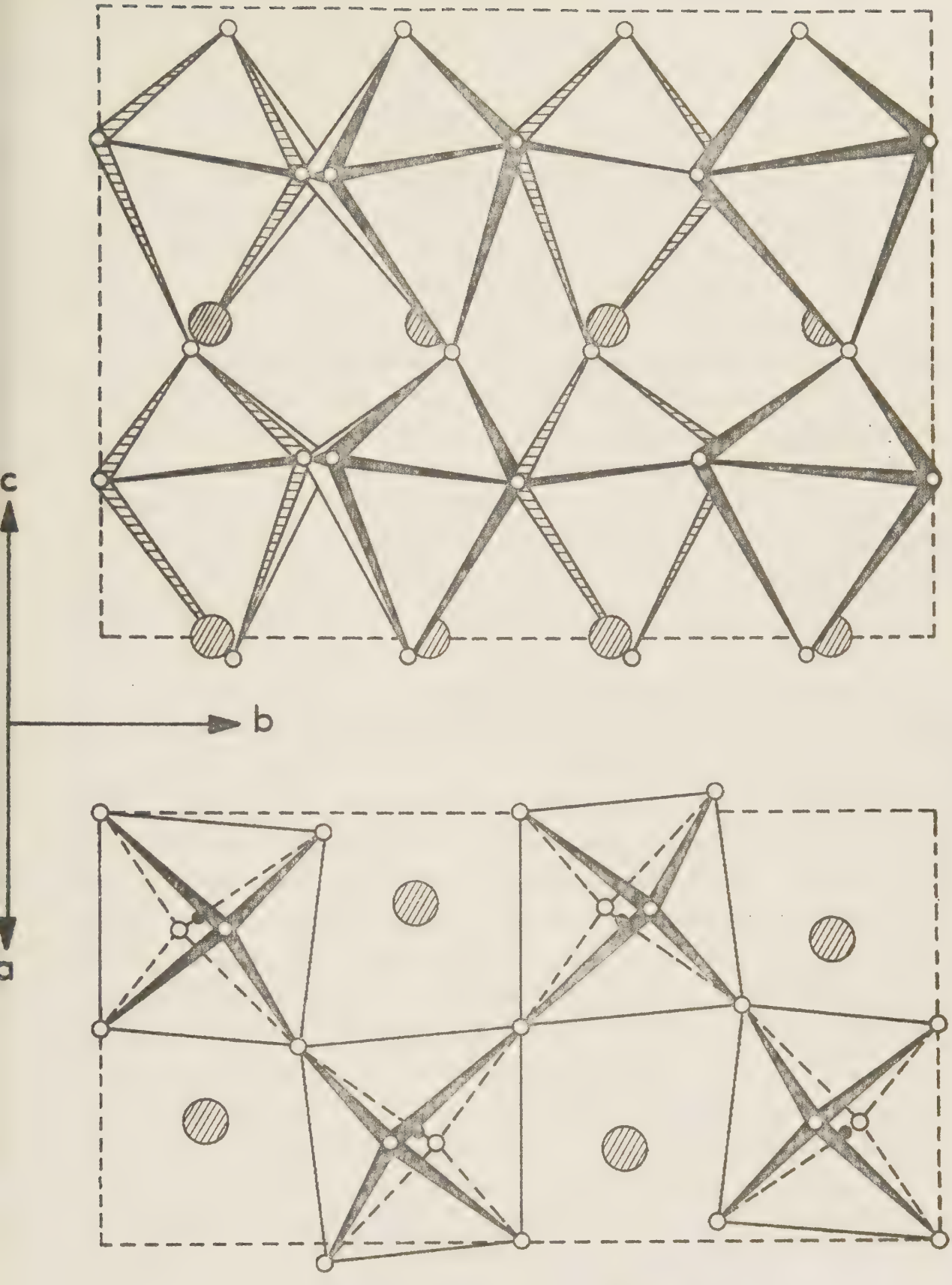


Fig.15 ⊗Pb ○O •Zr

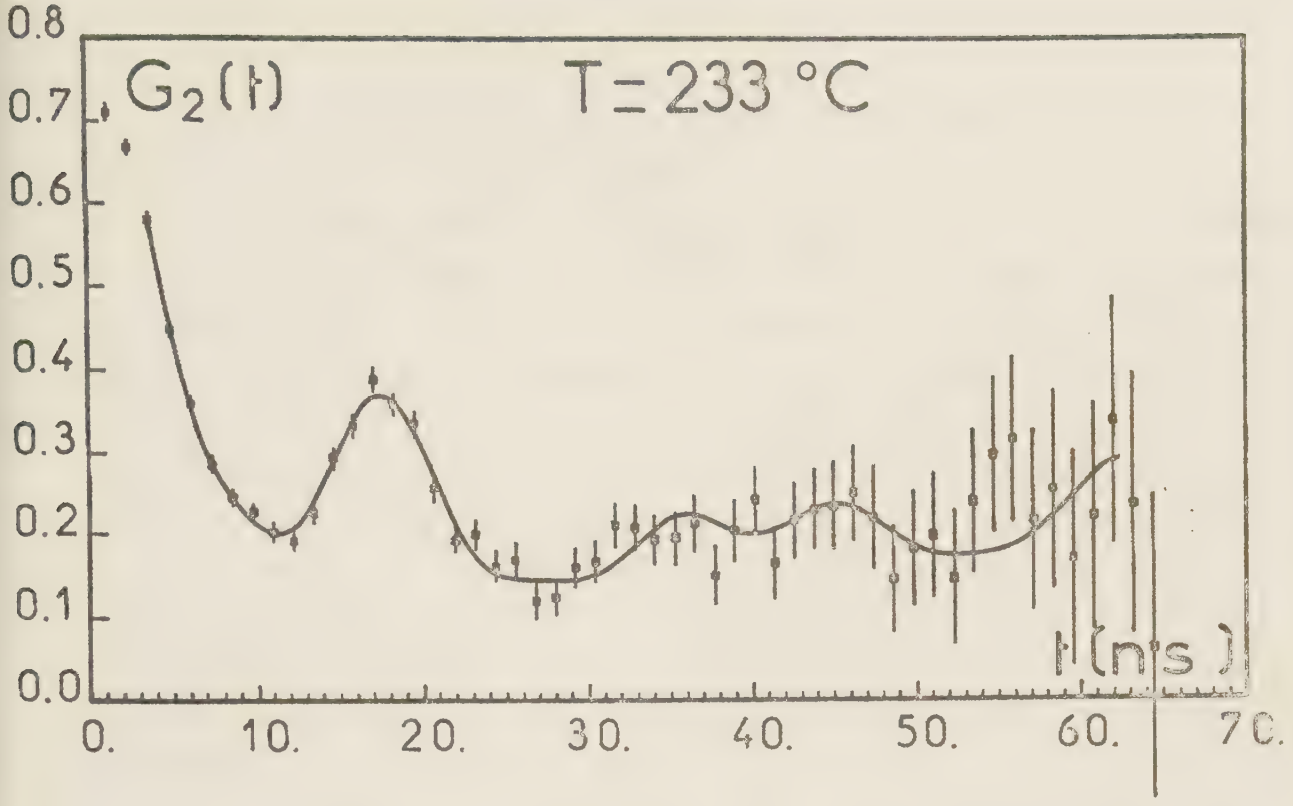
Octaèdres ZrO_6 vus selon les directions (001) et (100) [d'après Jona et al.(IV.13)]

Le tableau I indique que si les ajustages témoignent d'une bonne définition des deux sites jusqu'à 150°C, cela est moins vrai à partir de 200°C où apparaît une augmentation des paramètres δ. Si l'on se souvient (cf. courbe de la fig. 12) que l'on est dans une zone qui n'est sûrement plus statique, cette augmentation des paramètres δ peut être significative de phénomènes dynamiques dont le temps de relaxation caractéristique τ_2 diminuerait de 20 ns pour 150°C à 2 ns pour 200°C. Nous n'avons cependant pas pu ajuster les courbes théoriques relatives à une interaction dynamique isotrope superposée à une interaction statique (modèle de ANDRADE, ROGERS et VASQUEZ, §II.6). Ceci n'est guère étonnant puisqu'il n'y a aucune raison pour que l'interaction dynamique en jeu soit isotrope.

IV.4.3. Etude de la transition antiferroélectrique paraélectrique. Phase intermédiaire (ferroélectrique).

Les courbes de la figure 16 montrent l'évolution de $G_2(t)$ à des températures respectives de 224°C et 233°C. Jusqu'à 228°C les meilleurs ajustages ont été obtenus avec trois sites assez bien définis pour les deux fréquences supérieures. La continuité des valeurs des paramètres ω_0 et η qui apparaît clairement sur le tableau I, semble indiquer que le site 2 s'est conservé dans sa presque totalité tandis qu'il ne reste qu'un faible pourcentage du site 1, le reste s'étant transformé en un nouveau site 3 de fréquence beaucoup plus basse.

A partir de 230°C, les meilleurs ajustages ne correspondent plus à trois sites mais à deux, le site 2 restant bien défini et évoluant avec une grande continuité du η_2 dont la valeur reste à environ 0,75 tandis que le site 3 garde une basse fréquence assez dispersée (δ_3 de l'ordre de 50 % de 220°C à 233°C), ce qui donne un temps de relaxation τ_2 de 25 ns pour ce site alors que τ_2 vaut environ 10 ns pour le site 2. Cette dispersion constante et assez grande sur le site 1 peut être interprétée comme une instabilité de la position des ions donnant naissance à ce site.



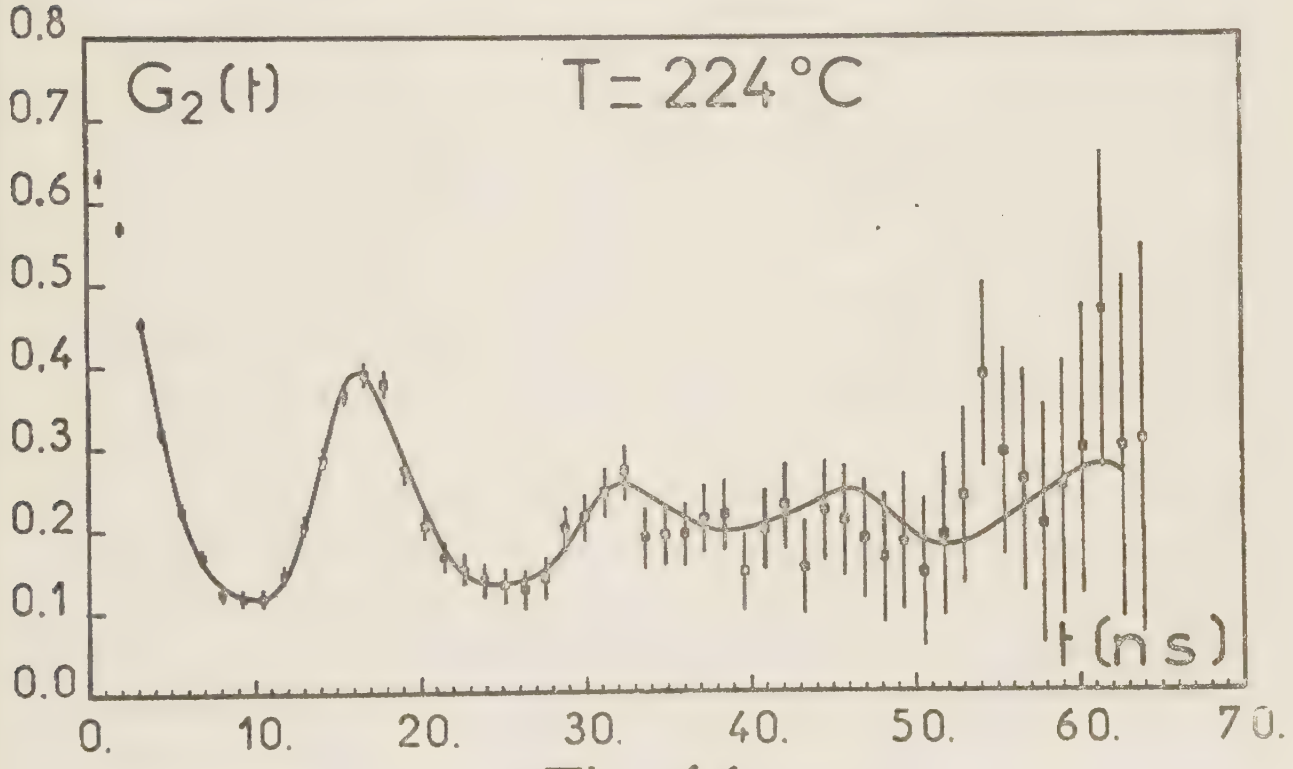


Fig: 16

Evolution de $G_2(t)$ en fonction du temps

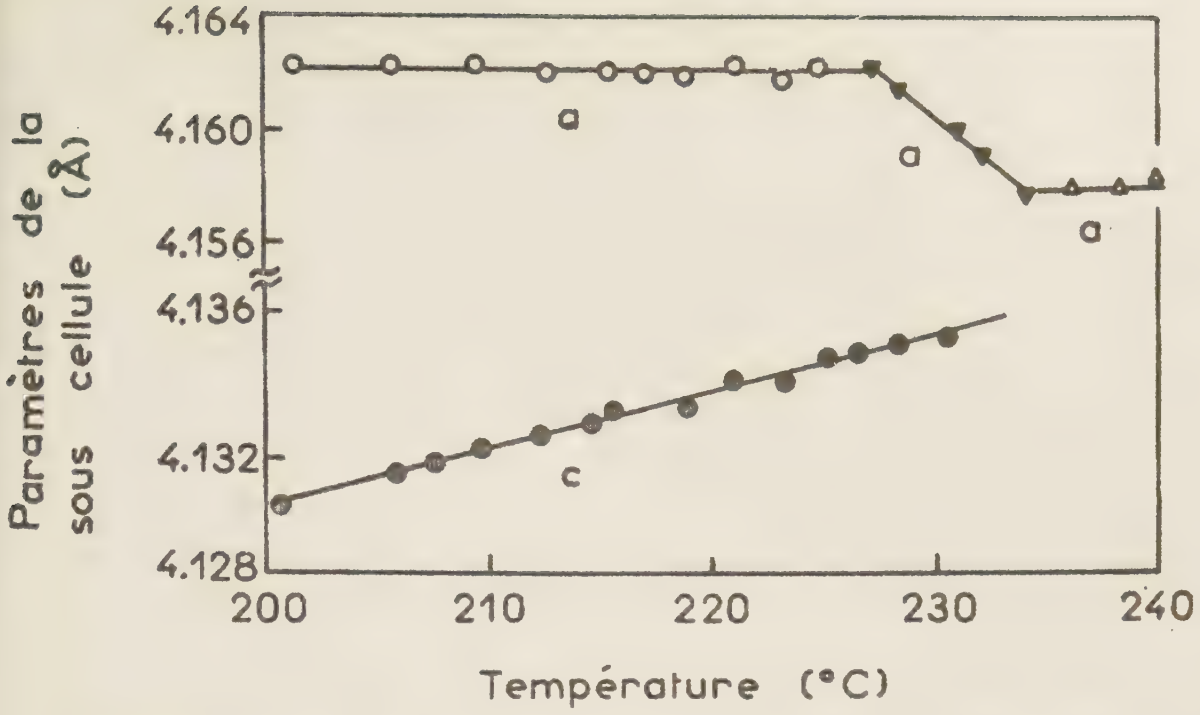
Il est à ce stade nécessaire de rapprocher ces résultats des observations d'autres auteurs.

SAWAGUCHI, SHIRANE et TAGAKI (IV.7), en 1951, en étudiant le zirconate de plomb sous la forme d'une céramique observent un comportement différent de la constante diélectrique suivant que l'échantillon est chauffé ou refroidi : une transition antiferroélectrique paraélectrique à 224°C en chauffant l'échantillon ; une transition paraélectrique ferroélectrique à 223°C suivie d'une transition ferroélectrique antiferroélectrique à 220°C en le refroidissant. Les auteurs pensent que cette double transition est due à des impuretés. Etudiant alors un échantillon de haute pureté (IV.8),ils induisent la phase ferroélectrique par un champ électrique externe supérieur à 23 kV/cm.

SHIRANE et TAKEDA (IV.15) étudient l'influence de la présence de titane substitué au zirconium sur les transitions et montrent que la conséquence de cette substitution est l'apparition de deux nouvelles phases antiferroélectrique et ferroélectrique, résultats confirmés par SAWAGUCHI (IV.11) en 1953 qui montre que pour le zirconate de plomb pur, la phase antiferroélectrique est plus stable que la phase ferroélectrique (la différence d'énergie libre étant de 4 calories/mole) et que la phase ferroélectrique correspond à une structure rhomboédrique.

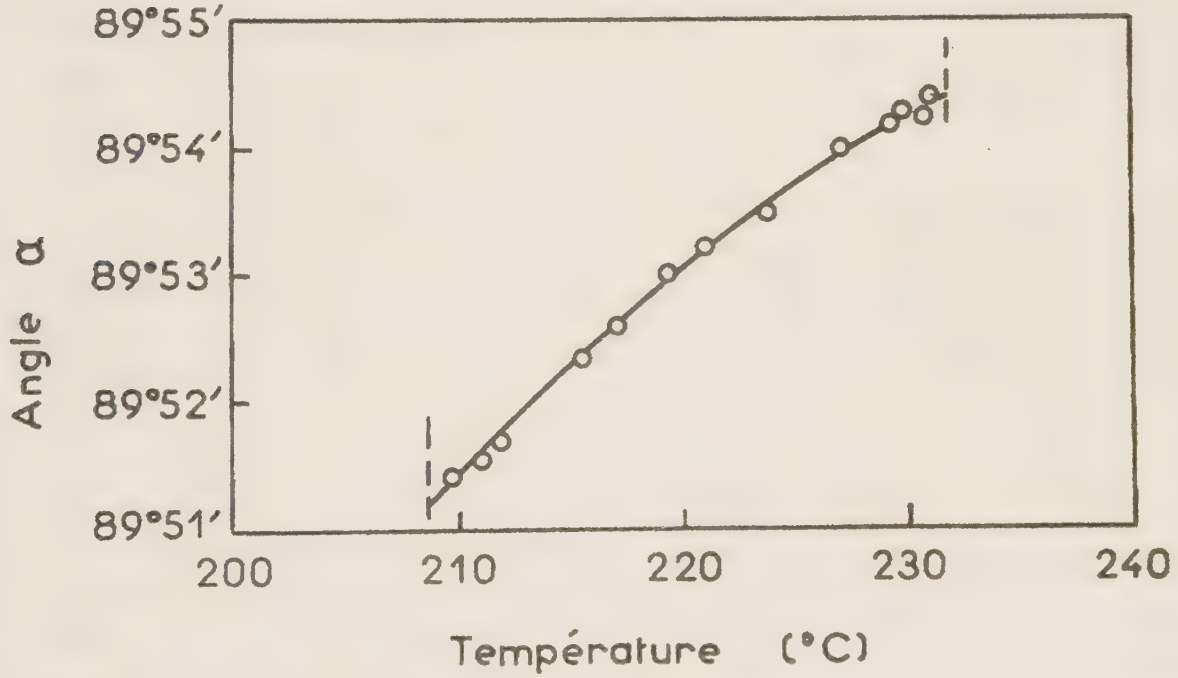
TENNERY (IV.16) étudie l'influence d'impuretés différentes sur l'apparition de la phase intermédiaire ferroélectrique. Il ressort de cette étude que le calcium est une impureté critique vis à vis de la stabilité de la phase ferroélectrique, sa présence à raison de 255 ppm faisant disparaître la phase ferroélectrique.

Le même auteur (IV.9) présente en 1966, l'étude cristallographique par rayons X d'échantillons de zirconate de plomb de haute pureté. Les courbes de la figure 17 montrent l'évolution des paramètres de la sous-cellule pérovskyte en fonction de la température.



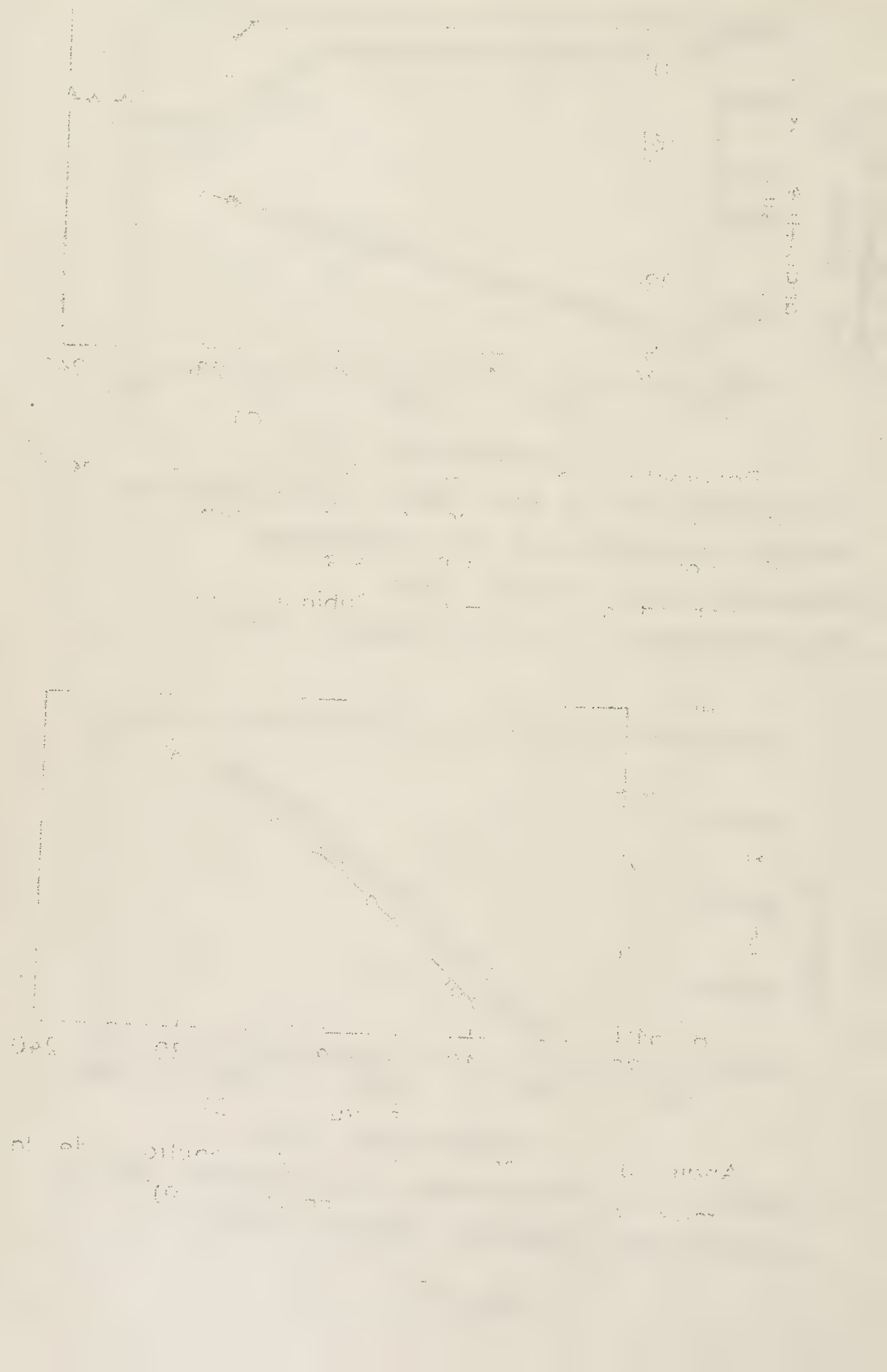
Paramètres de la sous cellule pérovskyte de $PbZrO_3$ en fonction de la température.

- Pseudotétragonal a = o ; c = ●
- Rhomboèdrique a = ▾ - Cubique a = ▲



Angle α du rhomboèdre en fonction de la température [d'après Tennery (IV.9)]

Fig. 17



En phase antiferroélectrique ses résultats concordent avec les mesures de JONA, SHIRANE, MAZZI et PEPINSKY (IV.13). TENNERY observe en particulier l'apparition à 226°C de la phase ferroélectrique. A 231°C, se termine la transformation antiferroélectrique ferroélectrique et à 233°C la phase paraélectrique apparaît. D'autre part, cet auteur mentionne aussi l'existence de raies de surstructure autant dans la phase ferroélectrique que dans la phase paraélectrique qui l'amènent à penser que la sous-cellule pérovskyte ne serait pas la cellule unitaire.

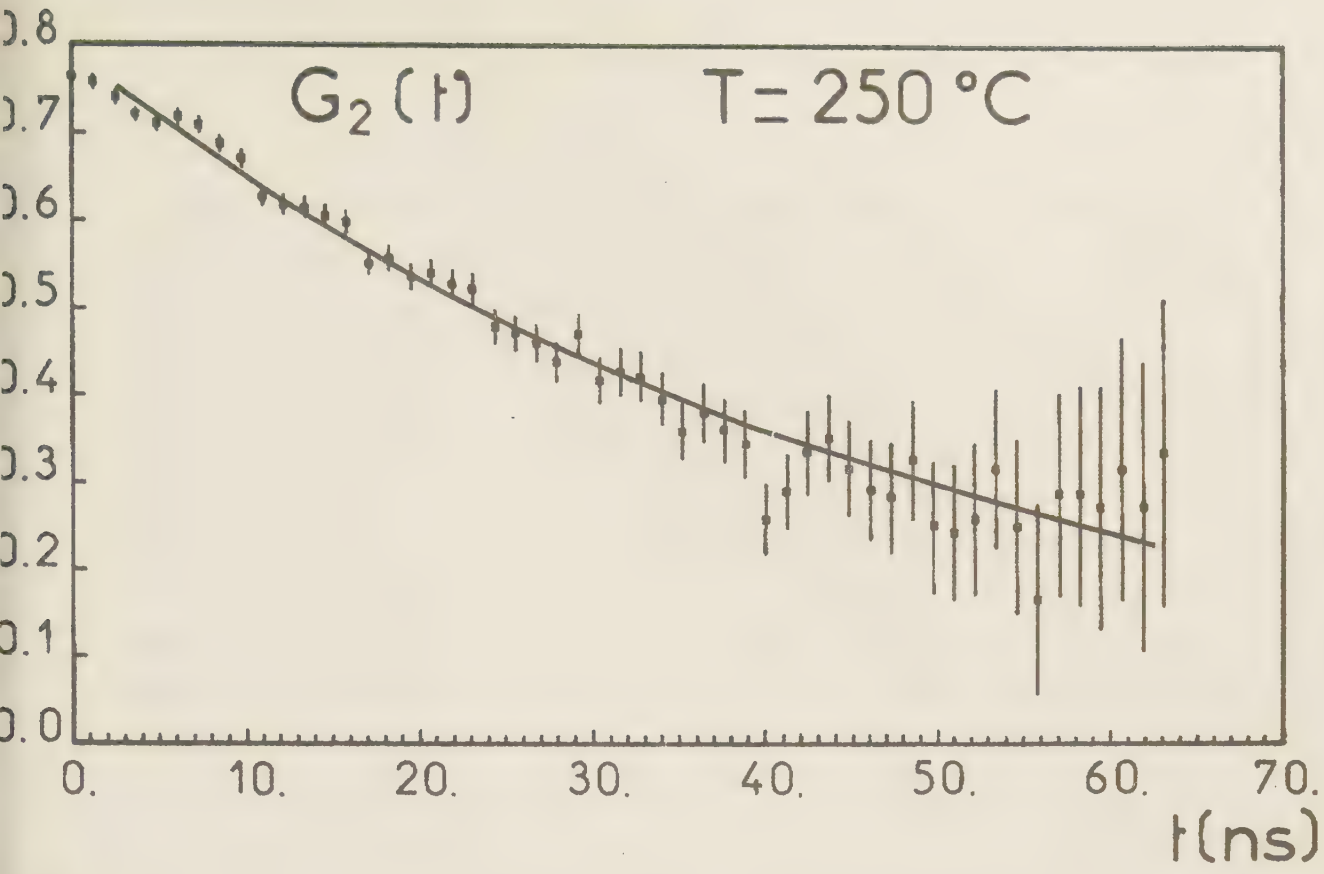
Enfin un récent article de SCOTT et BURNS (IV.17) relatif à l'étude de monocristaux de zirconate de plomb, confirme l'existence d'une phase ferroélectrique rhomboédrique.

A la lumière de ces résultats, la transition certaine que nous avons vue autour de 223°C dans notre échantillon de zirconate de plomb peut être reliée aux résultats de TENNERY. Un mélange de la phase antiferroélectrique et de la phase intermédiaire existerait entre 223° et 228°C. En fait les mesures de corrélation angulaire montrent que tout se passe comme si le site 1, plus instable que le site 2 vers 223° se transformait en grande partie en un site 3, le site 2 gardant une étonnante continuité dans ses paramètres.

La phase intermédiaire, qu'il nous est impossible de classer du point de vue électrique par corrélation angulaire seule, possèderait donc deux sites, ce qui n'est pas en désaccord avec la raie de surstructure observée par TENNERY en phase ferroélectrique.

IV.4.4. Etude de la phase paraélectrique.

Les courbes de la figure 10 montrent l'évolution de $G_2(t)$ à des températures respectives de 235°C et 250°C. On y observe une chute considérable des fréquences précédentes. Cependant, une interaction reste présente, le cas idéal d'un gradient de champ nul devant être décrit par une droite horizontale $G_2(t) = 1$. En fait, habituellement, les impuretés au sein de l'échantillon donnent naissance à une faible fréquence incurvant la droite précédente vers le bas.



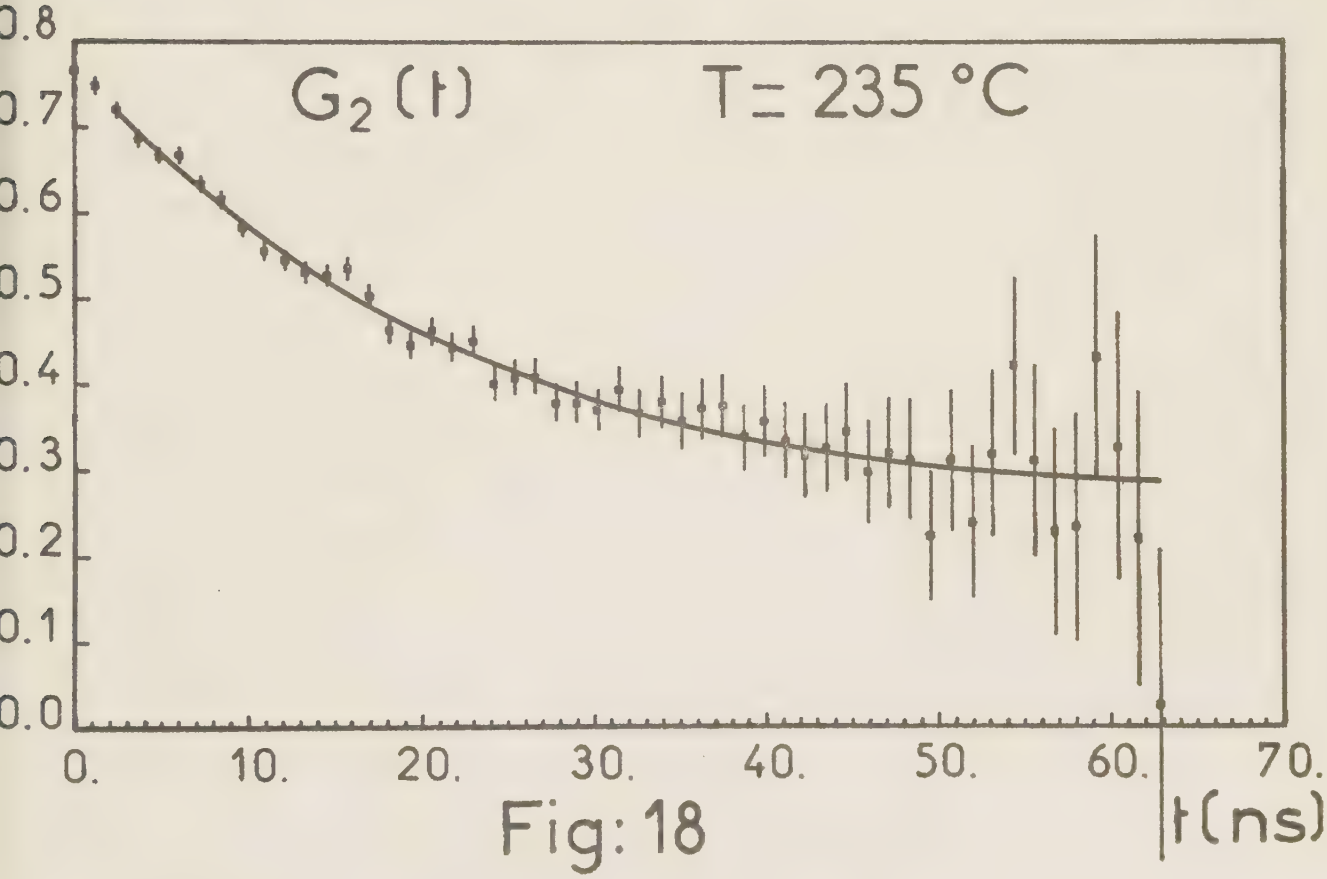


Fig: 18

Evolution de $G_2(t)$ en fonction du temps

On observe d'autre part, la superposition d'une fréquence de l'ordre de 800 Mrd/s dont le pourcentage est de quelques %. Cette superposition de fréquence peut être due à la présence dans l'échantillon de zircone ZrO_2 dont nous avons mesuré la corrélation angulaire à température ambiante et qui présente une fréquence de l'ordre de 850 Mrd/s. FORKER et HAMMESFAHR (IV.18) interprètent la variation de $A_2(t)$ dans cette phase par une perturbation statique de basse fréquence (de l'ordre de 30 Mrd/s). On peut remarquer d'une part que ces auteurs n'ont pas fait de mesure entre 226 et 235°C et d'autre part que les points expérimentaux donnés pour la température de 235°C présentent des erreurs statistiques très supérieures aux nôtres.

Nous avons essayé d'ajuster à ce type de courbe une courbe expérimentale de la forme :

$$G_2(t) = a_2 e^{-\lambda_2 t} + a_2' e^{-\lambda_2' t}$$

Près de la transition, les ajustages ont donné deux exponentielles de caractères différents dont les paramètres ont pour valeur typique :

$a_2 = 0,8$ $\qquad\qquad$ λ_2 de 0,06 à 0,020 ns^{-1}

a_2' inférieur à 0,1

La seconde exponentielle est croissante en fonction du temps et a pour rôle d'améliorer l'ajustage sur la queue de la courbe $G_2(t)$ qui remonte légèrement près de la transition. Il n'est pas impossible, par ailleurs, que cette remontée de la courbe soit due à la superposition, soit d'une très basse fréquence près de la transition (fréquence que nous n'avons pu ajuster, ni par une interaction statique seule, ni par une interaction statique superposée à une interaction dynamique isotrope), soit d'une fraction non perturbée.

Lorsqu'on ajuste une seule exponentielle aux courbes relatives à la phase paraélectrique, on obtient des paramètres a_2 et λ_2 très voisins des précédents.

Nous avons d'autre part analysé manuellement les courbes $A_4(t)$ qui présentent elles aussi une décroissance exponentielle. Le coefficient $\tau_4 = 1/\lambda_4$ analogue au coefficient $\tau_2 = 1/\lambda_2$ a été déterminé ainsi que le rapport λ_2/λ_4.

Le tableau II donne les valeurs des paramètres a_2/λ_2 et λ_4 obtenus pour différentes températures.

La constante de relaxation λ_2 diminue à mesure que l'on s'éloigne de la transition, passant de 0,100 ns^{-1} à 0,025 ns^{-1}.

Sur la courbe de la figure 19 est porté τ_2 en fonction de la température pour des températures croissantes et décroissantes. Si l'évolution de τ_2 est plus douce à la montée qu'à la descente (ce qui pourraît être dû à la présence de tensions internes lors du passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique, ces tensions internes pouvant être responsables de l'hystérésis thermique observée), les deux courbes présentent cependant une discontinuité rapide entre une zone où le temps de relaxation est de l'ordre de 50 ns et une zone où il est de l'ordre de 10 ns. Il est à remarquer que dans ces deux zones le temps τ_2 varie peu avec la température.

Le fait que nous puissions ajuster une exponentielle aux courbes de la phase paraélectrique laisse supposer que le modèle d'ABRAGAM et POUND (cf. § II.6) peut être valable pour décrire ces phénomènes de relaxation.

Rappelons que la corrélation angulaire est sensible à l'amplitude des fluctuations du gradient de champ et au temps de corrélation réel τ_c de ces fluctuations. Dans le modèle d'ABRAGAM et POUND, la dépendance entre la constante de relaxation λ_k et les deux grandeurs précédentes est traduite, pour une relaxation isotrope d'origine quadrupolaire, par la relation :

$$\lambda_k = \frac{3}{80}\left(\frac{eQ}{h}\right)^2 \langle V_{zz}^2 \rangle \tau_c \frac{k(k+1)\left[4I(I+1)-k(k+1)-1\right]}{I^2(2I-1)^2}$$

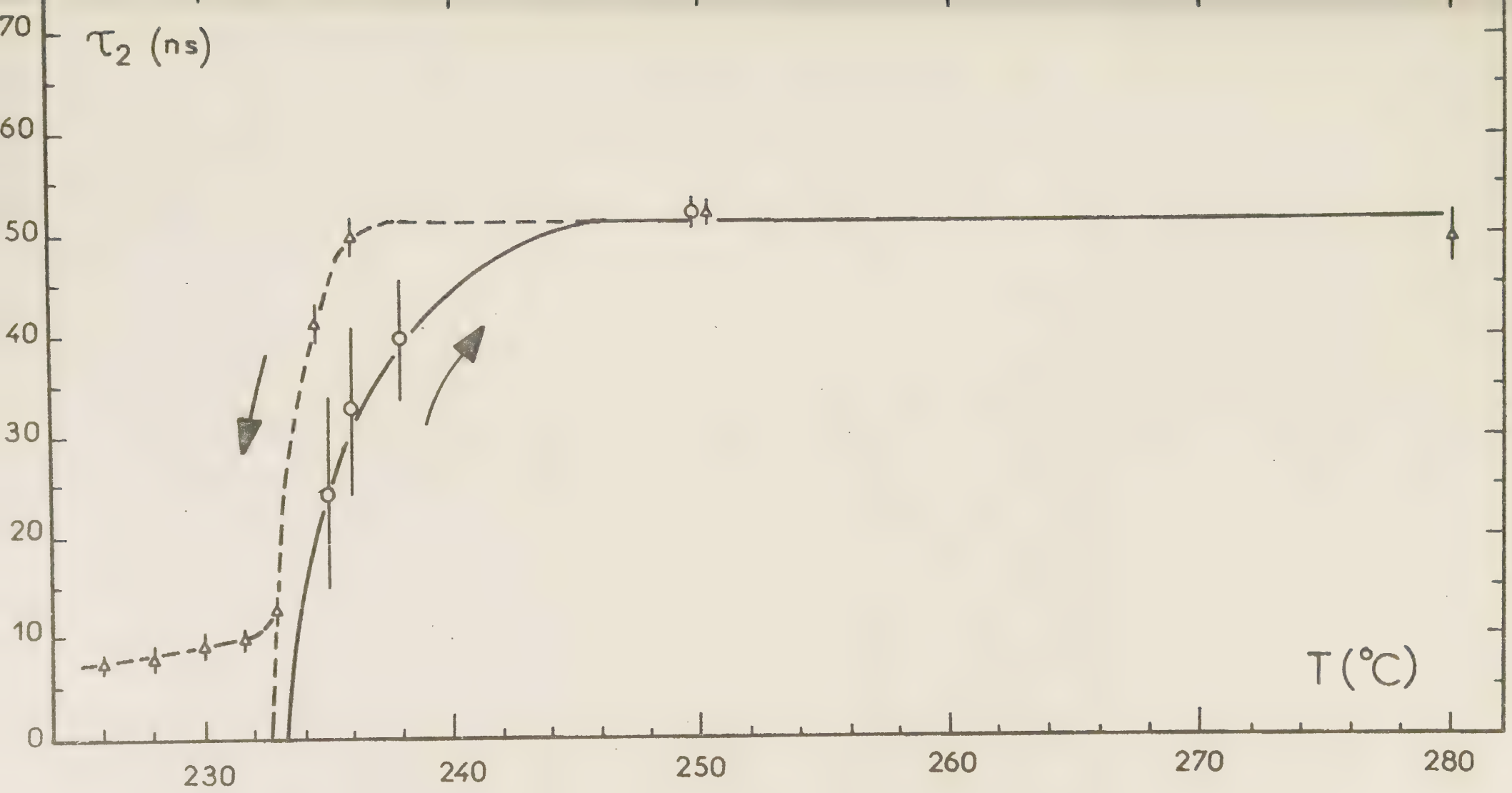


Fig: 19

Variation de τ_2 en fonction de la température.

Relation que l'on peut écrire

$$\lambda_2 = 108 \langle\omega_Q^2\rangle \tau_c$$

$$\lambda_4 = 184 \langle\omega_Q^2\rangle \tau_c$$

ce qui donne un rapport $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = 1,7$ pour une relaxation d'origine quadrupolaire (tandis que ce rapport vaut 3,3 dans le cas d'une relaxation paramagnétique électronique) (II.9 et IV.26).

Les valeurs expérimentales que nous avons obtenues pour le rapport $\frac{\lambda_4}{\lambda_2}$ sont de 1,84 ± 0,55 et concordent donc assez bien avec la valeur théorique du modèle.

D'autre part, la condition de validité du modèle d'ABRAGAM et POUND, liée à l'utilisation du calcul des perturbations, s'écrit (IV.26 et IV.36) :

$$\langle\omega_Q^2\rangle \tau_c \tau_N << 1.$$

Ainsi, pour le Ta^{181} les λ_k doivent satisfaire aux conditions suivantes :

$$\lambda_2 << 10 \text{ ns}^{-1} \qquad \tau_2 >> 0,1 \text{ ns}$$

$$\lambda_4 << 17 \text{ ns}^{-1} \qquad \tau_4 >> 0,06 \text{ ns}$$

ce qui est bien le cas pour les valeurs expérimentales que nous avons obtenues.

Pour des températures supérieures à 236°C, qui correspondent à des valeurs de plus en plus faibles du temps de corrélation τ_c des fluctuations, le niveau intermédiaire du Ta^{181} tend à ne plus voir qu'un effet moyen qui apparaît comme statique.

Dans le cas de composés analogues ($KNbO_3$, $KMnF_3$ et $NaNbO_3$) une étude par rayons X faite par COMES, DENOYER et LAMBERT (IV.19) montre que, dans la phase cubique, les amplitudes de vibration des ions sont importantes dans un très large domaine de température (plus de 200°C pour $NaNbO_3$) au-dessus de la transition.

La partie de la courbe comprise entre 226°C et 231°C présente une évolution plus lente de τ_2. En fait pour 226°C on a pu ajuster à la courbe expérimentale (Cf. Tableau I) deux fréquences statiques, la présence d'interaction dynamiques étant décrite par un paramètre δ_2 élevé auquel correspond un temps de relaxation τ_2 de 5 ns, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celui obtenu par le modèle d'ABRAGAM et POUND. Dans cette zone de température, il est évidemment difficile de faire la part relative des parties dynamique et statique des interactions.

La partie de la courbe comprise entre 231°C et 236°C laisse apparaître une forte dépendance avec la température compatible avec une transition du 1° ordre. On est tenté de la relier à la variation des modes optiques transverses responsables de l'apparition des phases ferroélectrique et antiferroélectrique.

En effet, dans le modèle dynamique développé par COCHRAN (IV.20 et 21), ces transitions seraient liées à l'existence d'un mode optique de vecteur d'onde $\vec{q} = 0$ pour la ferroélectricité et $\vec{q} = \frac{\vec{K}}{2}$ pour l'antiferroélectricité, où $\vec{K}$ est un vecteur du réseau réciproque (IV.22).

On peut alors montrer que la fréquence réelle ω_T du mode transverse est reliée à la température par les relations (IV.22 et 23).

$\omega_T^2(q=0)=\gamma(T-T_c)$ pour les transitions paraélectrique-ferroélectrique et

$\omega_T^2(q)=\gamma\{T-[T_c+\Delta T(q)]\}$ pour les transitions paraélectrique-antiferroélectrique.

Une forte dépendance du mode optique en fonction de la température a été observée sur le zirconate de plomb (IV.25) en mesurant le facteur f de Lamb-Mössbauer de l'émission sans recul.

Si l'on considère en première approximation que les vibrations des ions correspondant au mode optique sont harmoniques,

le bilan d'énergie permet d'écrire :

$$(\bar{n} + 1/2)\hbar\omega = \frac{1}{2}m\langle\dot{u}^2\rangle + \frac{1}{2}C\langle u^2\rangle$$

où m est la masse des ions en vibration

C la constante de rappel

u le déplacement de l'ion.

L'équipartition de l'énergie donne :

$$\langle u^2\rangle = \frac{\hbar\omega}{C}\left(\bar{n} + \frac{1}{2}\right)$$

Le terme $\langle V_{zz}^2\rangle$ qui intervient dans le modèle d'ABRAGAM et POUND est la composante d'un tenseur du deuxième ordre que l'on peut écrire :

$$Vij = Vij(0) + \left.\frac{\partial^2 Vij}{\partial u^2}\right|_0 u^2 + O(u^4)$$

Comme dans une matrice cubique

$$Vij(0) = 0$$

On aura après diagonalisation

$$V_{zz} = au^2$$

soit $\langle V_{zz}^2\rangle = a^2\langle u^4\rangle$

Si $u = u_o \cos\omega t$

on a $\langle u^4\rangle = \frac{3}{2}(\langle u^2\rangle)^2$

Soit

$$\langle V_{zz}^2\rangle = \frac{3}{2}a^2\left(\frac{\hbar\omega}{C}\right)^2\left(\bar{n} + \frac{1}{2}\right)^2$$

Le second terme fonction du temps qui intervient dans la détermination de λ_k par le modèle d'ABRAGAM et POUND est le temps de corrélation τ_c des fluctuations.

Dans l'approximation de vibrations harmoniques le temps τ_c sera du même ordre de grandeur que la période de vibration des ions, soit $\tau_c \simeq \frac{2\pi}{\omega}$.

Ce modèle harmonique permet donc de prévoir une dépendance de λ_k en fonction de la température de la forme

$$\lambda_k \propto \frac{\hbar^2}{c^2} \omega \left(\bar{n} + 1/2\right)^2$$

La statistique de BOSE-EINSTEIN applicable aux oscillateurs harmonique permet d'écire $\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$. D'autre part la variation de la fréquence du mode en fonction de la température est donnée par $\omega = \gamma(T-T_c)^{1/2}$.

Au voisinage de la température de transition T_c, l'évolution de λ_k sera donc

$$\lambda_k \propto \frac{T^2}{(T-T_c)^{1/2}}$$

ce qui revient à considérer que l'amplitude des fluctuations du gradient de champ évolue lentement en fonction de la température dans l'approximation harmonique, ce qui n'est pas en contradiction avec les résultats obtenus par l'étude de ces modes optiques à l'aide des neutrons (IV.19 et 24).

Ce modèle a évidemment le défaut de ne pas tenir compte des termes anharmoniques qui prennent de plus en plus d'importance lorsqu'on se rapproche de la transition.

Remarquons que la dépendance en température de λ_k obtenue ci-dessus à partir de l'approximation harmonique n'est pas en contradiction avec nos mesures si l'on prend à la descente une température de Curie de 232,7°C ± 0,2°C.

Il serait cependant nécessaire de faire d'autres mesures séparées par un faible écart de température autour de la transition.

IV.5 Etude d'un modèle ionique.

Etant donné l'étude cristallographique précise menée par JONA et SHIRANE (IV.13), il nous est apparu intéressant de comparer aux valeurs expérimentales obtenues, les paramètres du gradient de champ calculés dans un modèle de charges ponctuelles à partir des valeurs des déplacements ioniques déterminés par cette équipe.

IV.5.1. Le modèle.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe précédent, il existe à température ambiante, c'est-à-dire dans la phase antiferroélectrique, deux sites. On peut voir sur la figure 15 que la cellule est constituée de deux sous-cellules dans lesquelles les atomes de zirconium ont respectivement des cotes fractionnaires de 0,250 et 0,750. D'autre part, dans chaque sous-cellule il existe quatre zirconium équivalents.

Notre premier souci a été de construire un programme calculant le tenseur gradient de champ vu par chacun des huit zirconium de la cellule unitaire. Il est bien évident que dans chaque cas, le programme devait refabriquer une cellule unitaire centrée sur l'atome de zirconium considéré, calculer le tenseur dans les axes cristallographiques, calculer ses valeurs propres et déterminer les paramètres ω_0 et η. Le calcul a été étendu dans les trois directions pour un nombre variable de cellules et il nous a montré qu'une convergence raisonnable des paramètres était assuré pour un calcul étendu à 7 cellules dans chaque direction comme le montre les courbes de la figure 20.

Dans ce modèle, nous avons pris comme valeur des charges :

+4 pour le zirconium,
+2 pour le plomb,
-2 pour l'oxygène.

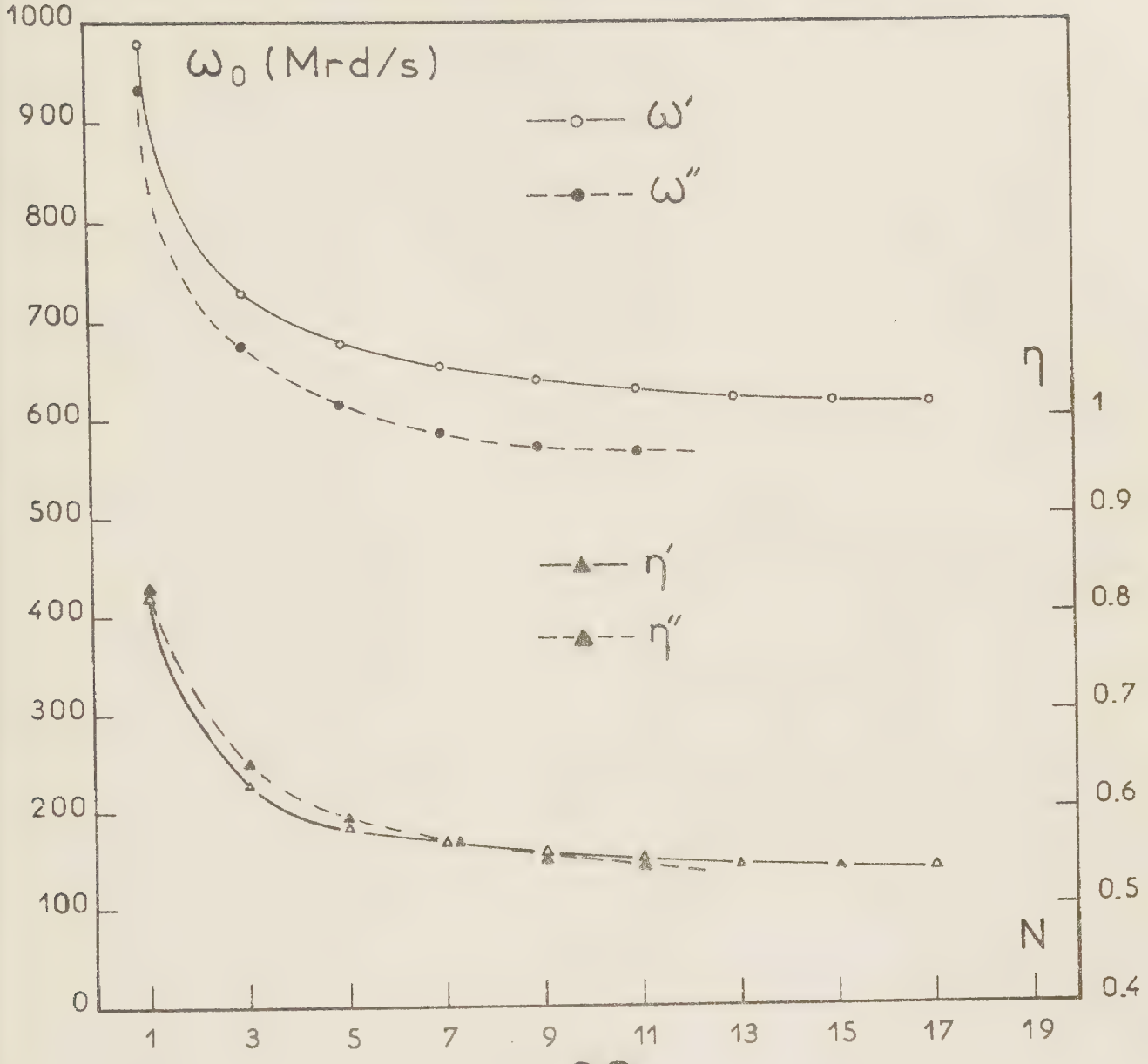


Fig: 20

Evolution des paramètres du gradient de champ en fonction du nombre de cellules N

D'autre part, nous avons essayé de tenir compte des effets de polarisation des couches fermées attachées à l'ion où l'on calcule le gradient de champ, effets qui provoquent une distorsion de ces couches par rapport à la sphéricité.

Cet effet est traduit par le facteur de correction de STERNHEIMER (IV.27 à IV.32) γ_∞ que nous avons pris égal à -63 (IV.33) pour l'ion Ta^{5+} (γ_∞ est un terme d'"anti-écran" qui a pour effet de relever considérablement la contribution du réseau).

Les valeurs obtenues pour les 2 sites sont :

$\omega' = -550$ Mrd/s $\qquad$ $\omega'' = -620$ Mrd/s

$\eta' = 0,54$ $\qquad$ $\eta'' = 0,52$.

Alors que les valeurs expérimentales obtenues à température ambiante sont

$\omega_1 = 493 \pm 23$ Mrd/s $\qquad$ $\omega_2 = 340 \pm 6$ Mrd/s

$\eta_1 = 0,21 \pm 0,06$ $\qquad$ $\eta_2 = 0,39 \pm 0,04$.

Les valeurs de ω calculées sont ici négatives parce que V_{zz}, l'une des valeurs propres du tenseur gradient de champ est négative. Il faut remarquer qu'en fait ω est proportionnel à $|V_{zz}|$ mais nous avons, dans ce qui suit continué à donner les valeurs d'un ω relatif afin de pouvoir en même temps, comparer la valeur absolue de ω aux valeurs expérimentales trouvées et de connaître le signe du gradient de champ, signe que nous ne pouvons pas déterminer expérimentalement de façon simple par corrélation angulaire mais qu'il est possible théoriquement de déterminer par effet Mössbauer. Deux tentatives de mesure du gradient de champ par effet Mössbauer ont par ailleurs été faites au laboratoire sur l'isotope ^{180}Hf de notre échantillon mais la trop faible concentration en hafnium et la trop forte absorption du γ Mössbauer par les atomes de plomb ont fait échouer ces tentatives.

Il n'est pas étonnant que les valeurs des paramètres η ainsi calculées soient assez différentes des valeurs expérimentales étant donné la grossièreté du modèle employé qui, en particulier, ne tient pas compte des dipôles induits.

IV.5.2. Etude du modèle en fonction de la température.

Nous avons calculé les valeurs des paramètres du gradient de champ pour des températures différentes, la variation des paramètres du réseau ayant été déterminée par TENNERY (Cf. courbe de la figure 17) en supposant que les emplacements relatifs des atomes ne changent pas. Les variations de $|\omega'|$ et $|\omega''|$ ont été portées sur la courbe de la figure 21 qui montre de façon claire que la fréquence quadrupolaire expérimentale varie en fonction de la température comme celle calculée dans un grossier modèle de charges ponctuelles. Ceci montre sans ambiguité que ce sont les variations des paramètres du réseau qui imposent, tout au moins dans la phase antiferroélectrique, l'évolution de la fréquence quadrupolaire en fonction de la température, et qu'en particulier la covalence des liaisons doit rester à peu près constante dans cette phase, étant donné que l'on peut attendre (comme nous allons le voir plus loin) une sensibilité très grande du gradient de champ à ce paramètre. Ceci est à rapprocher des calculs de GHINVI et BOUILLOT (IV.34), qui, dans le cadre d'une étude dynamique du réseau du titanate de baryum, sont amenés à introduire une ionicité des liaisons de 0,6.

Quant aux paramètres η' et η'', leurs valeurs passent respectivement de 0,53 à 0,63 et de 0,51 à 0,61, faibles variations en accord avec les variations vues expérimentalement pour ce paramètre.

Cependant, la grande différence entre les valeurs théoriques et expérimentales des paramètres η pose un problème que nous allons essayer d'aborder.

IV.5.3. Problème de covalence.

Nous avons fait varier la charge des premiers voisins oxygène, toutes les autres charges restant inchangées afin de simuler un transfert de charge des oxygènes vers les ions Zr (ou Hf). Les courbes de la figure 22 montrent l'évolution des paramètres du tenseur gradient de champ. Il apparaît d'une part une très nette séparation des valeurs de η' et η'', d'autre part un changement de signe pour l'une des pulsations.

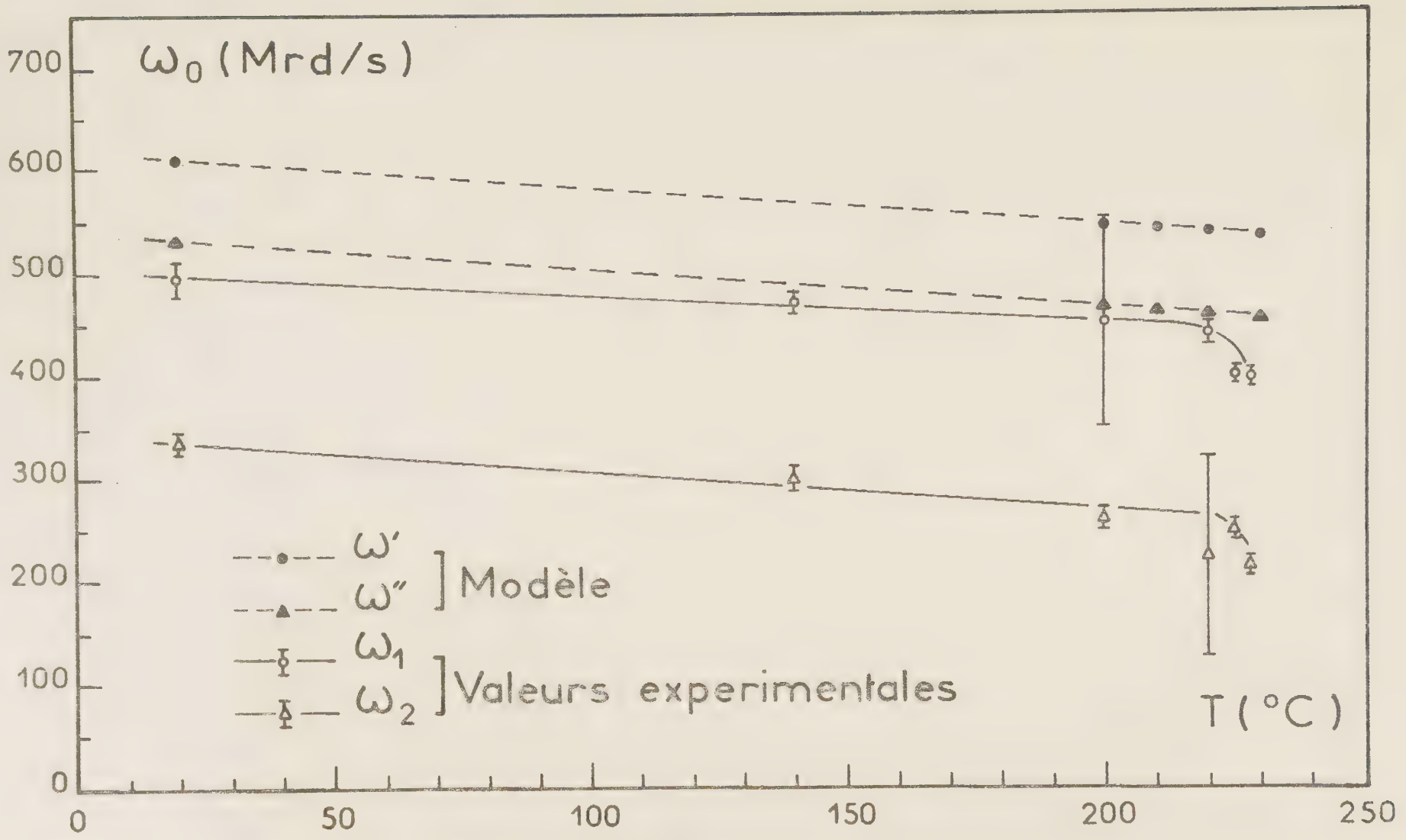


Fig:21

Comparaison du modèle avec l'expérience

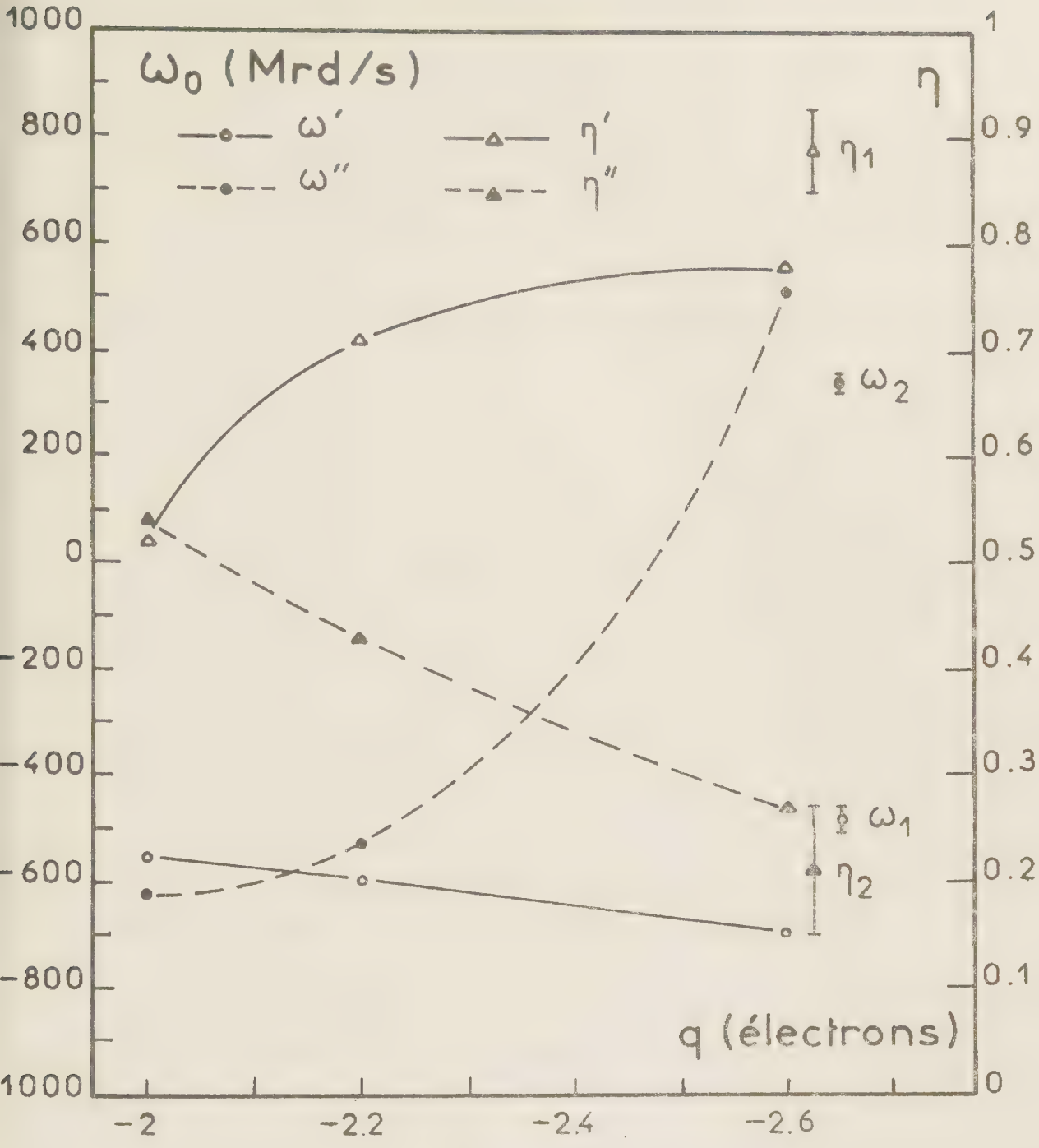


Fig:22

Variation des paramétres du modèle en fonction de la charge effective des oxygènes premiers voisins.

Pour une charge effective de -2,6 sur les premiers voisins oxygène, on obtient :

$\omega' = -696$ Mrd/s $\qquad \omega'' = +509$ Mrd/s

$\eta' = 0,27 \qquad \eta'' = 0,78$

alors que les valeurs expérimentales des paramètres à température ambiante sont :

$\omega_1 = 493 \pm 23$ Mrd/s $\qquad \omega_2 = 340 \pm 6$ Mrd/s.

$\eta_1 = 0,21 \pm 0,06 \qquad \eta_2 = 0,89 \pm 0,04.$

Nous avons calculé les paramètres en mettant des charges effectives sur les atomes de plomb et de zirconium, en particulier en simulant des transferts de charges des oxygènes aux autres atomes, mais c'est la répartition précédente qui s'approche le mieux des valeurs expérimentales.

Il apparaît donc que la symétrie du gradient de champ est fortement influencée par la répartition électronique autour de l'atome considéré.

Malgré la grossièreté de notre modèle nous avons déterminé la direction des exes propres du gradient de champ à température ambiante, résultats résumés dans le Tableau III.

Il ressort de ce tableau que le site prime possède presque la symétrie axiale et l'ellipsoïde correspondant au tenseur gradient de champ peut-être imaginé comme un cigare pointant suivant l'axe (001).

L'ellipsoïde relatif au site seconde peut, par contre être imaginé comme une galette perpendiculaire à l'axe (010).

La détermination des axes principaux du gradient de champ par rapport aux axes cristallographiques permet d'observer une assez forte anisotropie dans le plan ab pour l'un des sites qui est en accord avec l'anisotropie optique observée dans le plan ab par JONA, SHIRANE et PEPINSKY (IV.35).

L'intérêt de ces calculs n'est pas tant d'expliquer la valeur observée des gradients de champ que de tester la sensibilité du gradient de champ à la covalence des liaisons entre la sonde et ses premiers voisins et donc d'estimer la limite de validité de ce modèle couramment utilisé pour les substances à caractère principalement ionique.

Site	ω_o Mrd/s	η	V_{zz} (V/cm^2)	Composantes de 1'axe OZ	V_{yy} (V/cm^2)	Composantes de 1'axe OY	V_{xx} (V/cm^2)	Composantes de 1'axe OX
I	-696	0,27	$-17,5.10^{15}$	Ox : 0,173 Oy : 0,192 Oz : 0,966	$11,1 \times 10^{15}$	Ox : -0,955 Oy : 0,043 Oz : 0,143	$6,4.10^{15}$	Ox : 0,011 Oy : 0,975 Oz :-0,218
II	509	0,78	$12,8.10^{15}$	Ox : -0,550 Oy : 0,214 Oz : 0,805	$-11,4 \times 10^{15}$	Ox : -0,624 Oy : 0,272 Oz : -0,732	$-1,4.10^{15}$	Ox : 0,307 Oy : 0,947 Oz : 0,087

TABLEAU III

Détermination des directions des axes principaux du gradient de champ.

Les composantes des axes principaux OX, OY, OZ du tenseur gradient de champ sont déterminées par rapport aux axes cristallographiques Ox, Oy, Oz.

IV.6 Conclusions.

La grande sensibilité des corrélations angulaires nous a permis de mettre en évidence de façon sûre l'existence de phénomènes dynamiques autour des transitions du zirconate de plomb. Si la théorie de la corrélation angulaire est rigoureuse dans le cas d'interactions statiques, il faut en revanche faire appel à des modèles particuliers dans le cas d'interactions dynamiques. D'autre part l'analyse d'une interaction dynamique superposée à une interaction statique est plus difficile que l'analyse d'une interaction dynamique seule.

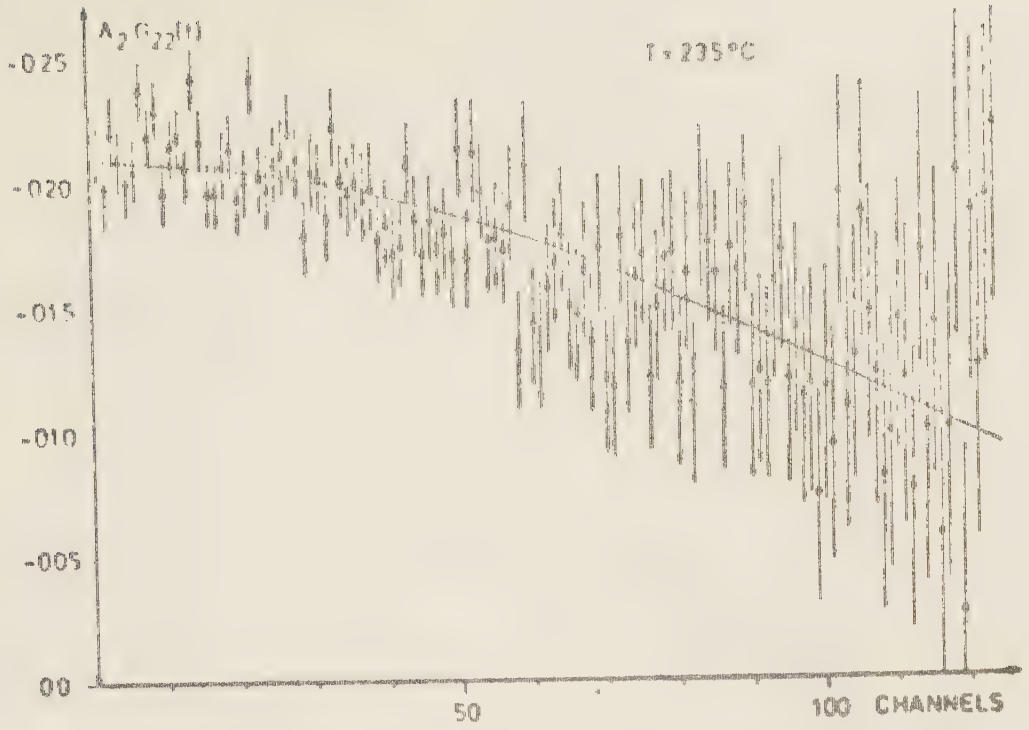
L'ensemble de cette étude nous a permis de confirmer l'existence de deux sites en phase antiferroélectrique et la présence d'une phase intermédiaire que les différents auteurs s'accordent à classer parmi les phases ferroélectriques.

En attendant une étude cristallographique précise de cette phase, la corrélation angulaire laisse prévoir l'existence de deux sites non équivalents pour les ions zirconium.

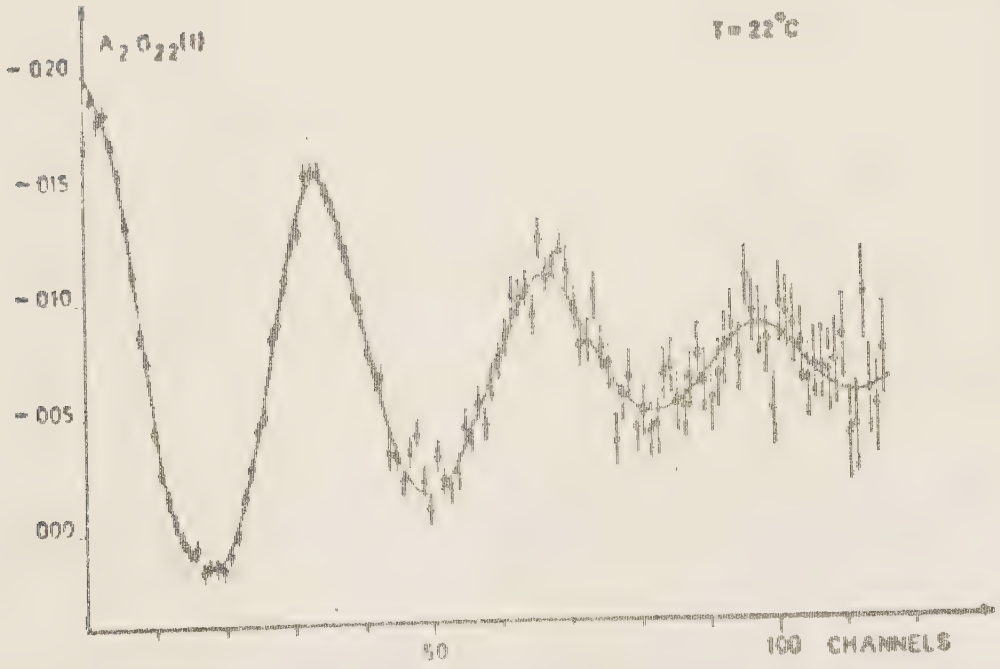
L'étude incomplète que nous avons réalisée en phase paraélectrique demanderait un certain nombre de mesures supplémentaires. Il est toutefois certain que la corrélation est sensible, près de la transition, à un mode évoluant très rapidement en fonction de la température, Tous ces faits sont en accord avec les différentes études de ce mode faites sur d'autres composés par diffraction des neutrons.

Terminons en mentionnant que notre étude du zirconate de plomb est confirmée en partie par l'étude analogue incomplète faite par FORKER et HAMMESFAHR (IV.18). Les courbes de corrélations angulaires obtenues par ces auteurs sont très proches de celles que nous avons obtenues (Figure 23).

Dans le cas d'ajustage à un site nous aurions probablement obtenu une variation de la fréquence quadrupolaire analogue à celle qu'ils ont obtenus dans la phase antiferroélectrique (Figure 24).



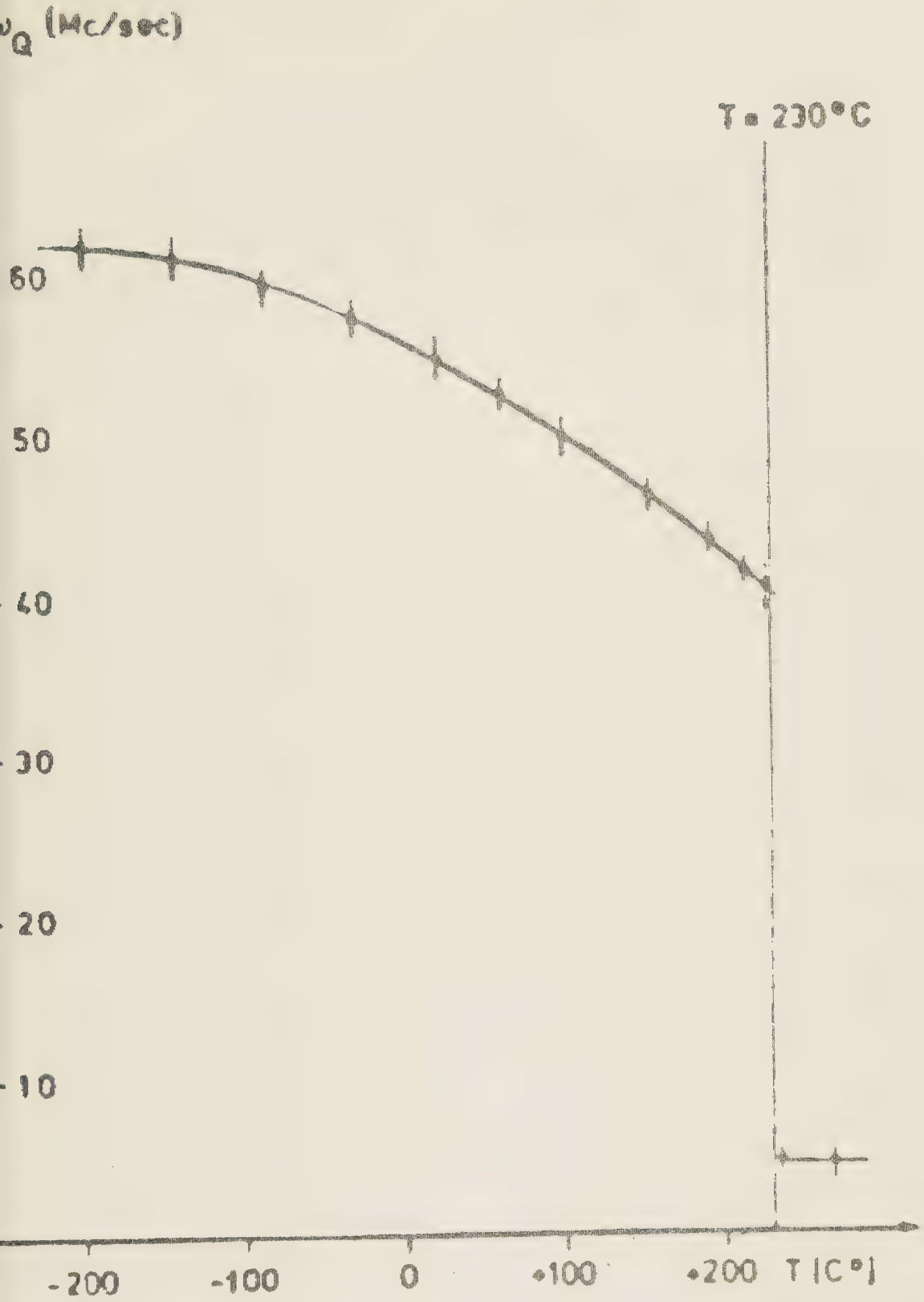
Perturbed angular correlation of ^{181}Ta in $PbZrO_3$ at 235 °C.
Calibration: 328 psec/channel



Perturbed angular correlation of ^{181}Ta in $PbZrO_3$ at 22 °C.
Calibration: 336 psec/channel

D'après Forker et Hammesfahr (IV.18)

Fig. 23



e quadrupole frequency ω_Q as a function of temperature

D'après Forker et Hammesfahr (IV.18)

Fig. 24

Les seules mesures effectuées par ces auteurs dans la phase paraélectrique sont déjà dans une zone peu évolutive et étant donné l'erreur statistique de leurs points expérimentaux, il est difficile de conclure avec assurance entre un phénomène statique de basse fréquence et un phénomène dynamique.

CHAPITRE V

ETUDE DES ALLIAGES NIOBIUM-VANADIUM

V.1 Introduction

Dans le cas des métaux, la répartition des électrons de conduction pose un certain nombre de problèmes que l'on essaye de résoudre par différents modèles plus ou moins élaborés. Ils consistent pour la plupart à calculer les fonctions d'ondes électroniques par des modèles de bandes.

Du point de vue expérimental, on sait que le gradient de champ électrique est très sensible à la répartition électronique et sa mesure constitue une bonne méthode expérimentale pour tester les modèles précédents.

WATSON (V.1) a montré que le gradient de champ était la somme de deux contributions :

- une contribution de réseau qu'il est possible de calculer par un modèle ionique
- une contribution électronique

On peut donc mettre le gradient de champ eq sous la forme :

$$eq = eq_{\text{réseau}} (1 - \gamma_\infty) + eq_{\text{local}} (1 - R)$$

- R est un terme d'écran dû à la pénétration des électrons de conduction dans les couches fermées des ions ; il a pour effet d'atténuer la contribution électronique et a pour valeur typique 0,2 (V.2)
- γ_∞ est au contraire un terme d'anti-écran qui a pour effet de relever considérablement la contribution du réseau.

Ces facteurs de correction de STERNHEIMER (IV.26 à IV.31) traduisent en fait les effets de polarisation des couches fermées des ions du réseau.

Ce problème du gradient de champ dans les métaux peut être étudié avec plus de bonheur dans le cas de métaux appartenant à la même colonne de la classification périodique. Dans ce cas, on peut considérer, en première approximation que les propriétés électroniques de deux métaux différents sont analogues.

Dans cet esprit, une étude du gradient de champ dans l'hafnium métallique contenant des impuretés de zirconium a été réalisée au laboratoire par BOYER (V.3). Ces deux éléments ont les configurations électroniques atomiques $5d^2\ 6s^2$ pour l'hafnium et $4d^2\ 5s^2$ pour le zirconium. D'autre part les rayons ioniques ont respectivement pour valeur 0,81 Å et 0,80 Å. Cristallisant dans la structure hexagonale compacte, ils possèdent intrinsèquement tous deux un gradient de champ axial ($\eta = 0$).

Cependant, BOYER a montré que lorsque la concentration en poids du zirconium passe de 0,05 % à 5,03 %, le paramètre d'asymétrie η évolue de 0,04 à 0,33, effet que l'auteur attribue soit à la différence du nombre quantique principal des électrons d des deux éléments (la contribution des électrons s au gradient de champ est nulle), soit à la présence d'un mode de vibration localisé sur le Zirconium, mode qui peut diffuser les électrons de conduction (V.4).

Dans le même esprit, il nous a paru intéressant de mesurer le gradient de champ dans les alliages Nb, Ta, V. Ces éléments appartiennent à la même colonne et ont l'avantage de cristalliser dans la structure cubique centrée de sorte qu'en absence de perturbation due aux impuretés, le gradient de champ est nul.

Le tableau IV montre que ces trois métaux ont des propriétés très voisines.

V.A. KLYUCHAREV et V.P. BOZHKO (V.5) ont trouvé, dans le cas des alliages niobium-tantale, un comportement anormal du gradient de champ en fonction de la concentration en tantale (Figure 25).

Dans le but, outre les raisons précédemment invoquées, de vérifier ce comportement anormal et éventuellement de préciser sa nature, nous avons choisi d'étudier les alliages niobium-vanadium pour des raisons de fabrication des échantillons (en particulier à cause des températures de fusion).

V.2 Préparation des échantillons.

Vanadium et niobium forment une série continue de solutions solides, les températures de fusion de ces deux métaux purs étant respectivement de 1860°C et 2420°C (V.6).

Le niobium nous a été fourni aimablement par le service de cristallogénèse du Département de Recherche Fondamentale du C.E.N.-GRENOBLE. Ces échantillons, purifiés après cinq passages de fusion de zone, ne contenaient que 30 p.p.m. d'éléments métalliques étrangers et moins d'une p.p.m. d'oxygène.

Le vanadium de la Material Research Corporation contenait autour de 60 p.p.m. d'éléments métalliques étrangers mais par contre environ 100 p.p.m. d'oxygène.

Les échantillons ont été préparés par fusion au four à bombardement électronique sous un vide limite de 10^{-6} torr, les échantillons étant dopés en hafnium métallique avec une concentration atomique d'environ 1 %.

Les phases suivantes de la préparation ont consisté en un décapage superficiel de l'échantillon par un mélange d'acide fluorhydrique et d'eau régale puis par la transformation d'une partie de l'échantillon en poudre. Cette poudre était alors irradiée sous vide pendant quatre heures sous un flux de 2.10^{13} neutrons ther-

Elément	Configuration électronique de l'atome	Structure	Rayon atomique (A)	Rayon ionique (A)	Température de fusion (°C).
V	$3d^3 4s^2$	Cubique Corps Centré	1,34	V^{5+} 0,59	1900
Nb	$4d^4 5s^1$	Cubique Corps Centré	1,46	Nb^{5+} 0,70	2468
Ta	$5d^3 6s^2$	Cubique Corps Centré	1,49	Ta^{5+} 0,73	2996
Hf	$5d^2 6s^2$	Hexagonal	1,67	Hf^{4+} 0,81	2222

TABLEAU IV.

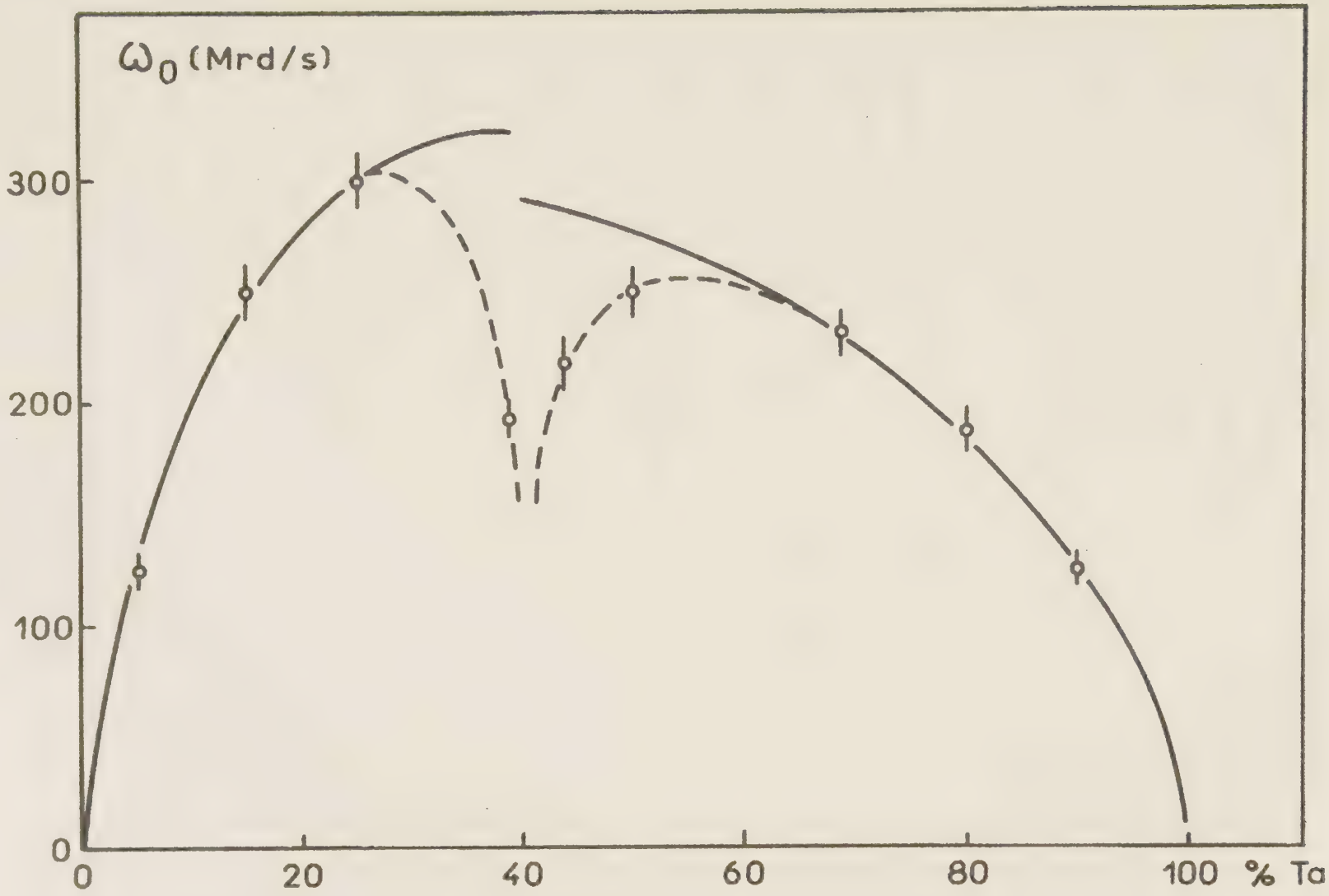
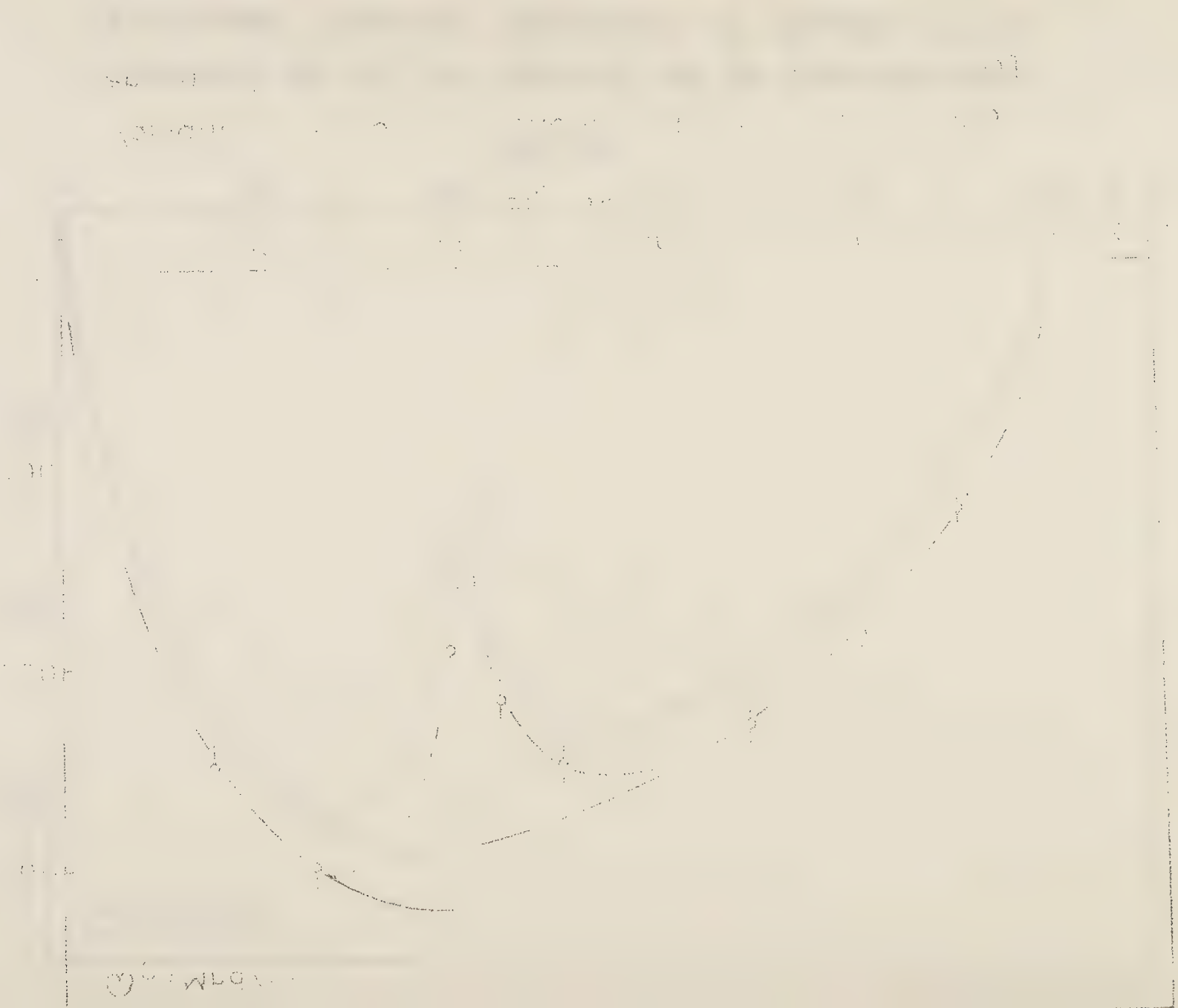


Fig. 25

Variation de ω_0 en fonction de la concentration en tantale [d'après Klyucharev et Bozhko (V.5)]



miques/cm^2 à la pile MELUSINE du C.E.N.-GRENOBLE.

La dernière phase consistait alors à recuire l'échantillon afin d'éliminer les défauts créés, d'une part par le limage, d'autre par par l'irradiation. Différents types de recuits ont été réalisés étant donné les difficultés rencontrées.

Ces difficultés sont dues à la très grande affinité de ces métaux pour l'oxygène et l'azote. A haute température, le vanadium donne différentes solutions solides avec l'oxygène, l'azote se combinant au métal pour donner un nitrure instantanément soluble. (V.7).

Le niobium se combine aussi avec l'azote et l'oxygène en donnant des oxydes qui se dissolvent à haute température dans le métal (V.8).

Notons enfin que la combinaison possible de ces deux métaux avec le silicium écarte l'utilisation de creusets en silice au profit de creusets en alumine.

V.3 Résultats expérimentaux.

Avant une étude par corrélation angulaire des différents alliages de Nb-V, nous avons mesuré la corrélation angulaire sur les échantillons Nb et V purs dopés à l'hafnium. Ces deux métaux cristallisant dans le système cubique centré, la corrélation ne doit pas être perturbée si ce n'est par la présence des impuretés d'hafnium.

La courbe (a) de la figure 26, montre l'évolution du coefficient $A_2(t)$ de la corrélation angulaire en fonction du temps pour un échantillon de Nb recuit après limage et avant irradiation pendant 8 heures à une température de 950°C et sous une pression de 6.10^{-7} torr, l'irradiation s'étant effectuée dans une ampoule de quartz scellée sous air. On y observe très nettement l'existence d'une perturbation qui s'accentue dans le cas du même échantillon recuit après irradiation une seconde fois à 1000°C sous 10^{-6} torr pendant 2 heures et demi. (Courbe b, Figure 26.)

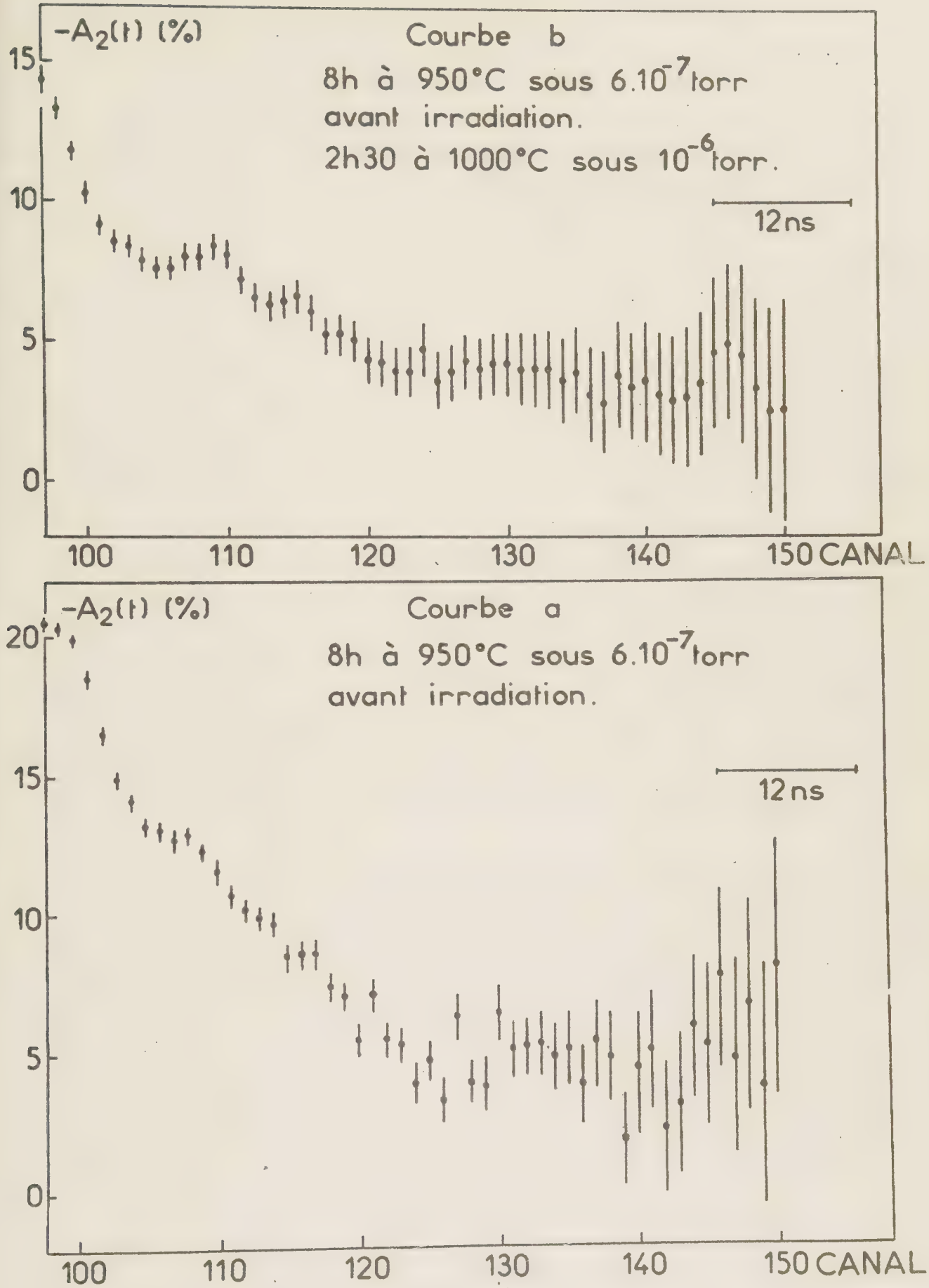


Fig. 26

$A_2(t)$ en fonction du temps – Niobium –

La courbe (a) de la figure 27, correspond à un échantillon de vanadium pur recuit après irradiation à 1050°C sous 10^{-6} torr pendant 6 heures. Cette courbe présente une perturbation élevée dont la pulsation a pour ordre de grandeur 800 Mrd/s.

Cette perturbation peut provenir de la présence après recuit de nombreux défauts et aussi de la combinaison du vanadium avec l'oxygène ou l'azote de l'air.

Nous avons donc mesuré la corrélation sur un échantillon recuit à 1440°C sous $1,5.10^{-6}$ torr pendant 3 heures dans le laboratoire du Département de Métallurgie Générale après avoir limé l'échantillon sous atmosphère d'argon afin de limiter les risques de combinaison avec les éléments de l'air lors du limage. La courbe (b) de la figure 27, apparaît semblable à la courbe (a).

Un échantillon de vanadium pur a alors été volontairement recuit à l'air. La courbe (a) de la figure 28 relative à cet échantillon montre une très forte atténuation du coefficient $A_2(t)$ et l'existence d'une perturbation de pulsation analogue au cas précédent, ce qui prouve que la perturbation présente est due à la présence d'oxygène ou d'azote ou des deux dans le vanadium ; cette pollution du vanadium peut avoir eu lieu pendant la fabrication des échantillons dans le four à bombardement électronique ou pendant les recuits.

Afin de répondre à cette question nous avons prélevé une "carotte" par électroérosion dans l'échantillon massif de vanadium pur. Après l'avoir nettoyée en surface, nous avons réalisé un cliché de diffraction par rayons X, cliché dont l'analyse montre que la "carotte" contenait environ une cinquantaine de monocristaux. Après irradiation la mesure de la corrélation angulaire donne la courbe (b) de la figure 28 qui indique une diminution de la perturbation. De toute façon le nombre de monocristaux présents ne permettrait pas de le traiter comme une poudre du point de vue de la corrélation angulaire.

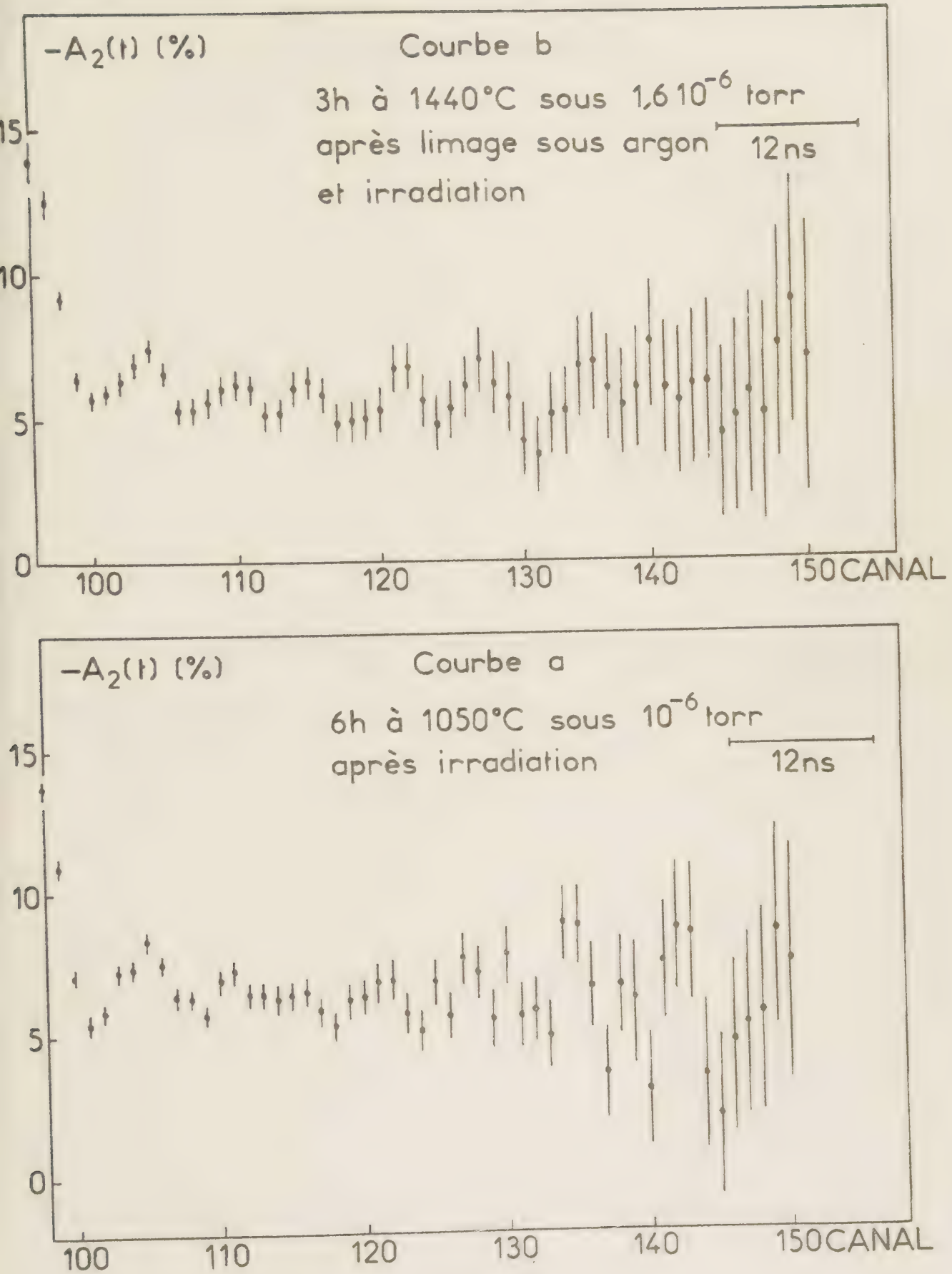
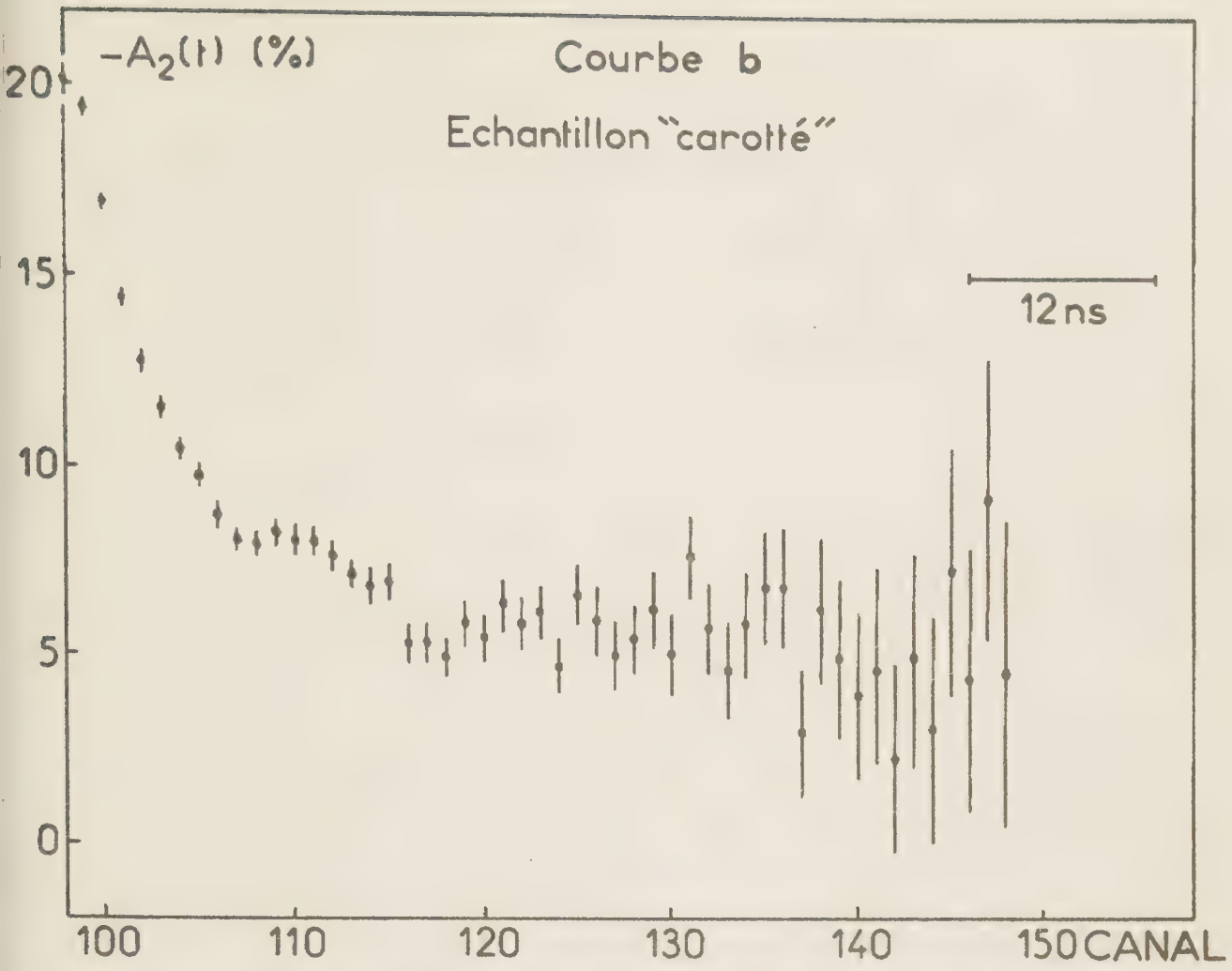


Fig. 27

$A_2(t)$ en fonction du temps - Vanadium -



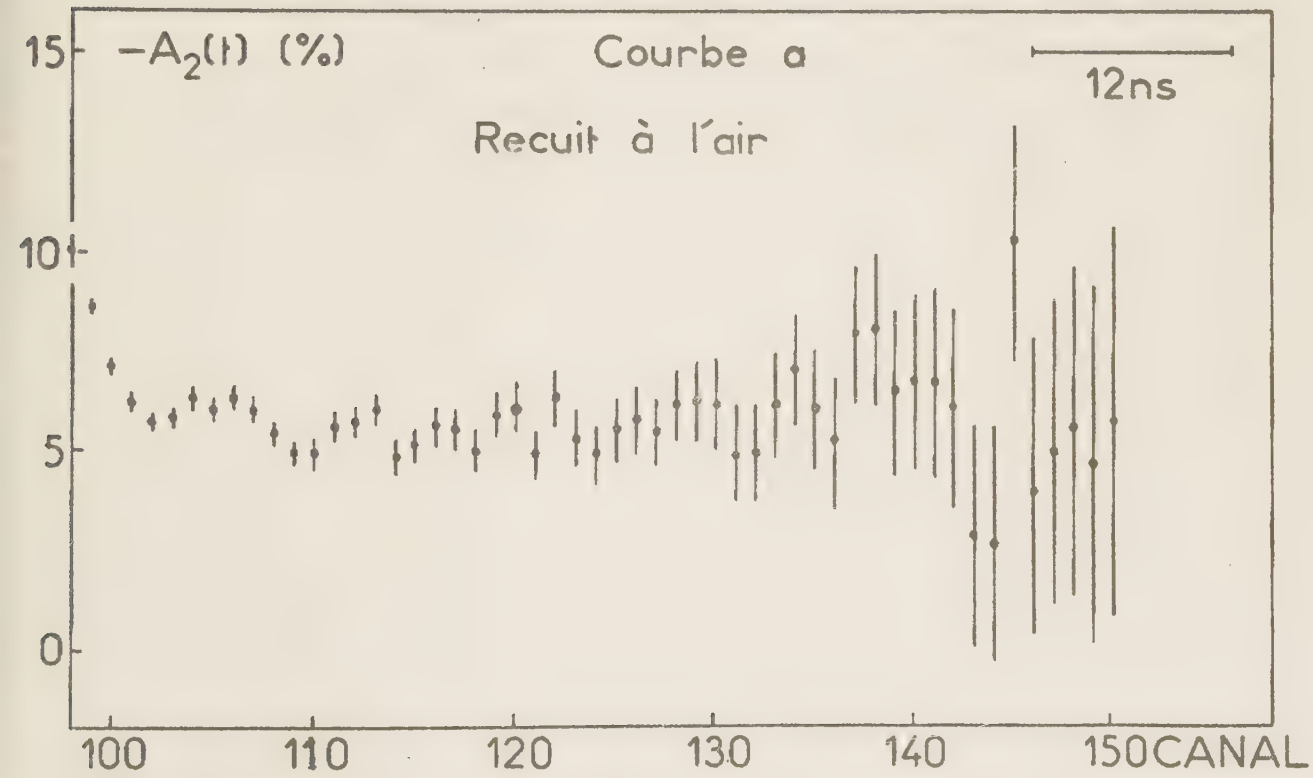


Fig. 28

$A_2(t)$ en fonction du temps _ Vanadium _

Une dernière tentative a été effectuée sur un échantillon de V pur limé sous Argon puis recuit avant irradiation à 1100°C sous un vide de 6.10^{-9} torr pendant 4 heures par les soins de M. VANONI du laboratoire de Physique du Solide. La courbe de la Fig. 29 correspondante montre qu'il n'y a pas disparition de la perturbation.

V.4 Conclusion

L'ensemble de cette étude montre que la pollution doit provenir pour une part de la fabrication des échantillons au four à bombardement électronique sous un vide de 6.10^{-6} torr et pour une part du limage.

Bien que ces échantillons aient été pour la plupart limés sous atmosphère d'Argon, cette précaution est peut-être insuffisante. Nous pensons cependant qu'une grande part de la pollution de ces métaux provient de leur préparation par fusion.

L'intérêt que l'on peut porter à une étude des alliages Niobium-Vanadium restant constant, nous comptons dans un proche avenir, sur des améliorations dans la technique de fabrication de ces échantillons permettant de résoudre les difficultés que nous avons rencontrées.

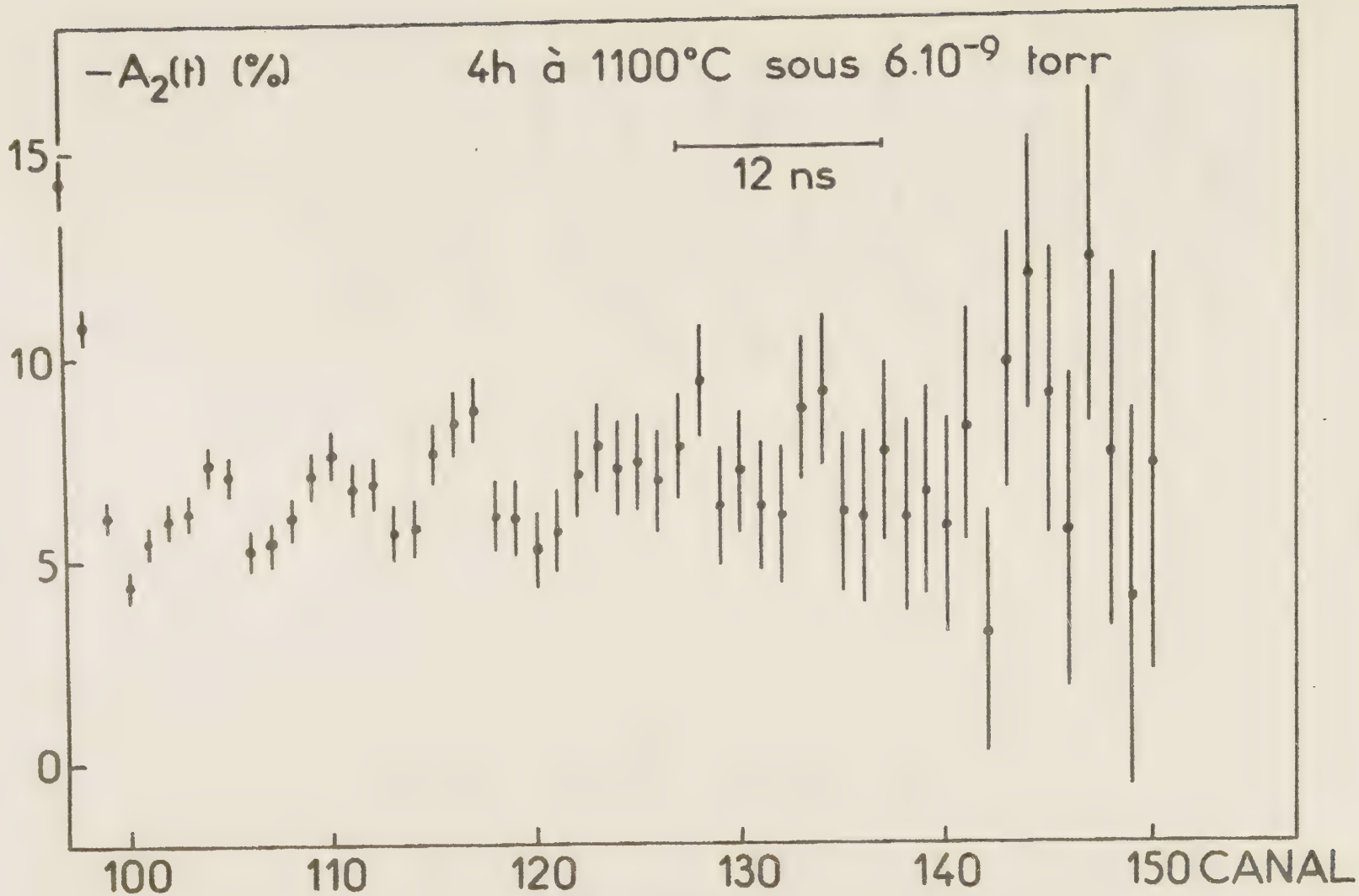


Fig. 29

$A_2(t)$ en fonction du temps _Vanadium_

CONCLUSION

Dans le zirconate de plomb, nos mesures dans la phase antiferroélectrique orthorombique sont en accord avec les données cristallographiques.

Ces faits confirment que la sonde d'hafnium, introduite en quantité suffisamment faible, ne perturbe pas de façon notable les propriétés locales de la matrice.

De plus nous avons observé la présence de phénomènes dynamiques importants près des transitions de phase.

Ces résultats nous donnent donc une confirmation de l'hypothèse faite au départ, selon laquelle la corrélation angulaire est une méthode bien adaptée à l'étude des phénomènes dynamiques dans les substances ferroélectriques.

Ce qui permet d'envisager des développements, tant pour une étude complémentaire plus précise du zirconate de plomb près de la transition que pour des mesures semblables sur des systèmes analogues.

Par ailleurs les difficultés rencontrées dans l'étude des alliages niobium-vanadium rappellent l'importance des problèmes liés à la préparation des échantillons pour l'étude des solides, difficultés rendues encore plus grandes par la sensibilité de la méthode de mesure.

BIBLIOGRAPHIE

I.1 - I. LINDGREN.
Perturbed Angular Correlations (1964) North Holland

I.2 - V.S. SHIRLEY.
Hyperfine Structure and Nuclear Radiations
(E. Mathias et D.A. Shirley Eds.) (1968) North Holland

I.3 - E. HEER et T.B. NOVEY.
Solid State Physics, 9 (1959)
(F. Seitz et D. Turnbull Eds.) Academic Press, New-York

II.1 - K. ALDER et R.M. STEFFEN.
Annual Review of Nuclear Science 14, 403 (1964)

II.2 - S.G. COHEN.
Hyperfine Interaction (A.F. Freeman and R.B. Franckel Eds)
Academic Press. New-York (1967)

II.3 - H.J. ROSE et D.M. BRINK.
Rev. Mod. Phys. 39(2), 306 (1967)

II.4 - R.M. STEFFEN et H. FRAUENFELDER.
Perturbed Angular Correlations (E. Karlsson, E. Mathias,
K. Siegbahn Eds) North-Holland Pub. Comp. Amsterdam (1964)

II.5 - R.M. STEFFEN et H. FRAUENFELDER.
Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy (K. Siegbahn Ed.)
North Holland Pub. Comp. Amsterdam (1965)-Chap. XIX.

II.6 - M.H. COHEN et F. REIF.
Solid State Physics (F. Seitz et D. Turnbull Eds) Academic
Press. New-York et Londres (1957) vol. 5 p. 321.

II.7 - R. BERAUD, I. BERKES, G. MAREST et R. ROUGNY.
Nucl. Inst. Methods 69, 41 (1969).

II.8 - E. GERDAU, J. WOLF, H. WINKLER et J. BRAUNSFURTH.
Proc. Roy. Soc. A311, 333 (1969)

II.9 - A. ABRAGAM et R.V. POUND.
Phys. Rev. 92, 943 (1953)

II.10 - D. DILLENBURG et Th. A.J. MARIS
Nucl. Phys. 33, 208 (1962)

II.11 - D. DILLENBURG et Th. A.J. MARIS
Nucl. Phys. 53, 159 (1964)

II.12 - P. da R. ANDRADE, J.D. ROGERS et A. VASQUEZ.
Phys. Rev. 188 n°2, 571 (1969).

III.1 - P. De BRUNNER, E. HEER, W. KINDIG et R. RUETSCHI.
Helv. Phys. Acta 29, 463 (1956).

III.2 - Z. GRABOWSKY, B.G. PETTERSSON, T.R. GERHOLM et J.E. THUN.
Nucl. Phys. 24, 251 (1961)

III.3 - F.K. Mc GOWAN.
Phys. Rev. 93, 163 (1954)

III.4 - E.S. SNYDER et S. FRANKEL.
Phys. Rev. 106, 755 (1957).

III.5 - R. W. SOMMERFELDT, T.W. CANNON, L.W. COLEMAN et L. SHECTER
Phys. Rev. 138(4B), 763 (1965).

III.6 - P.H. STELSON et F.K. Mc GOWAN.
Phys. Rev. 105, 1346 (1957)

III.7 - M.E. ROSE
Phys. Rev. 91, 610 (1953)

III.8 - J. De OLIVEIRA.
Application des corrélations angulaires perturbées à l'étude de composés solides du hafnium et du sélénium.
Thèse de 3ème cycle. Grenoble (1970) p. 33.

IV.1 - V.G. BHIDE et M.S. MULTANI.
Phys. Rev. 139(6A), 1983 (1965).

IV.2 - J.P. CANNER, C.M. YAGNIK, R. GERSON et W.J. JAMES.
J. Appl. Phys. 42, 4708 (1971).

IV.3 - G. SCHAFER, P. HERZOG et B. WOLBECK.
Z. Physik 257, 336 (1972).

IV.4 - P. da R. ANDRADE, M. FORKER, J.D. ROGERS et J.V. KUNZLER.
Phys. Rev. B6, 2560 (1971).

IV.5 - M. FORKER, A. HAMMESFAHR, A. LOPEZ-GARCIA et B. WOLBECK.
Phys. Rev. B 7, 1039 (1973).

IV.6 - S. ROBERTS.
J. Am. Ceram. Soc. 33, 63 (1950).

IV.7 - E. SAWAGUCHI, G. SHIRANE et Y. TAGAKI.
J. Phys. Soc. Japan 6, 333 (1951).

IV.8 - G. SHIRANE, E. SAWAGUCHI et Y. TAGAKI.
Phys. Rev. 84, 476 (1951).

IV.9 - VICTOR J. TENNERY.
J. of the Am. Ceram. Soc. 49, 483 (1966).

IV.10 - G. SHIRANE et S. HOSHINO.
Phys. Rev. 83, 1078 (1951).

IV.11 - E. SAWAGUCHI.
J. Phys. Soc. Japan 8, 615 (1953).

IV.12 - E. SAWAGUCHI, H. MANIWA et S. HOSHINO.
Phys. Rev. 83, 1078 (1951).

IV.13 - F. JONA, G. SHIRANE, F. MAZZI et R. PEPINSKY.
Phys. Rev. 105, 849 (1957).

IV.14 - R. FAIVRE et R. WEISS.
Nouveau traité de Chimie Minérale (PASCAL).
(Masson et Cie Eds.) Tome VIII p. 601 (1958).

IV.15 - G. SHIRANE et A. TAKEDA.
J. Phys. Soc. Japan 7, 5 (1952).

IV.16 - VICTOR J. TENNERY.
J. of the Electroch. Soc. 112, 1117 (1965).

IV.17 - B.A. SCOTT et GERALD BURNS.
J. of the Am Cer. Soc. 55, 331 (1972).

IV.18 - M. FORKER et A. HAMMESFAHR.
Z. Physik 255, 196 (1972).

IV.19 - R. COMES, F. DENOYER et M. LAMBERT.
Journal de Physique. Tome 32 (C5a), 195 (1971).

IV.20 - W. COCHRAN.
Adv. Phys. 9, 387 (1960).

IV.21 - W. COCHRAN et A. ZIA.
Phys. Stat. Sol. 25, 273 (1968)

IV.22 - B.D. SILVERMAN. Phys. Rev. 128, 638 (1962).

IV.23 - R. BLINC et B. ZEKS.
Adv. Phys 21 (83), 693 (1972).

IV.24 - G. SHIRANE, V.J. MINKIEWICZ et A. LINZ.
Sol. State Comm. 8, 1941 (1970).

IV.25 - A.P. JAIN, S.N. SHRINGI et M.L. SHARMA.
Phys. Rev. B 2, 756 (1970).

IV.26 - Alexandre O.R. SETTE-CAMARA.
Thèse d'Université-Grenoble (1971).

IV.27 - R.M. STERNHEIMER.
Phys. Rev. 80, 102 (1950).

IV.28 - R.M. STERNHEIMER.
Phys. Rev. 86, 316 (1952).

IV.29 - R.M. STERNHEIMER.
Phys. Rev. 95, 736 (1954).

IV.30 - R.M. STERNHEIMER.
Phys. Rev. 105, 158 (1957).

IV.31 - R.M. STERNHEIMER.
Phys. Rev. 130, 1423 (1963).

IV.32 - R.M. STERNHEIMER.
Phys. Rev. 146, 140 (1966).

IV.33 - F.D. FEIOCK et W.R. JOHNSON.
Phys. Rev. 187, 39 (1969).

IV.34 - L. GNININVI et J. BOUILLOT.
Journal de Physique 33, 1049 (1972).

IV.35 - F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKY.
Phys. Rev. 97, 1584 (1955).

IV.36 - D. SPANJAARD.
Thèse d'Etat-Orsay (1971).

V.1 - R.E. WATSON, A.C. GOSSART et Y. YAFET.
Phys. Rev. 140, 375 (1965).

V.2 - R.E. WATSON et A. J. FREEMAN.
Phys. Rev. 131, 250 (1963).

V.3 - P. BOYER.
Thèse d'Etat Grenoble (1971).

V.4 - A. BAUDRY et P. BOYER.
Phys. Stat. Sol. 53, 587 (1972).

V.5 - V.A. KLYUCHAREV et V.P. BOZHKO.
Soviet Physics-Solid State 12, 2815 (1971).

V.6 - HANSEN.
Constitution of Binary Alloys p. 1022.
(Mc Graw Hill Book Cie Eds.) New-York.

V.7 - A. MORETTE.
Nouveau Traité de Chimie Minérale (PASCAL).
(Masson et Cie Eds.) Tome XII p. 45 (1958).

V.8 - M. FOEX.
Nouveau Traité de Chimie Minérale (PASCAL).
Tome XII p. 363 (1958).

TABLE DES MATIERES

Page.

I - Introduction 1

II - La corrélation angulaire. 2

II.1 Principe de la corrélation angulaire non perturbée 2

II.2 Corrélation angulaire perturbée 6

II.3 Corrélation différentielle et corrélation intégrale 10

II.4 L'interaction quadrupolaire électrique 11

II.5 Notion de "coeur dur" et de valeur limite 13

II.6 Interactions dépendant du temps 15

III - Les conditions expérimentales. 18

III.1 La sonde 18

III.2 Le dispositif de détection 19

III.3 Les problèmes d'échantillon 20

III.4 Le traitement numérique 22

IV - Etude du zirconate de plomb. 25

IV.1 Introduction 25

IV.2 Préparation de l'échantillon et son contrôle 26

IV.3 Résultats expérimentaux en corrélation intégrale 27

IV.4 Résultats expérimentaux en corrélation différentielle 29

IV.4.1 Evolution du gradient de champ électrique en fonction de la température. 30

IV.4.2 Etude de la phase antiferroélectrique 31

IV.4.3 Etude de la transition antiferroélectrique paraélectrique-Phase intermédiaire (ferroélectrique) 32

Page.

IV.4.4 Etude de la phase paraélectrique 34

IV.5 Etude d'un modèle ionique 41

IV.5.1 Le modèle 41

IV.5.2 Etude du modèle en fonction de la température 43

IV.5.3 Problème de covalence 43

IV.6 Conclusions 45

V - Etude des alliages de niobium-vanadium. 47

V.1 Introduction 47

V.2 Préparation des échantillons 49

V.3 Résultats expérimentaux 50

V.4 Conclusion 52

CONCLUSION. 53

BIBILOGRAPHIE. 54